

SÉRIE A, N° 1749

N° D'ORDRE :

2615

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Antoine GOLDET

Ancien élève de l'Ecole Normale Supérieure,
Boursier de la Caisse Nationale de la Recherche Scientifique.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES BIRÉFRINGENCES
ÉLECTRIQUE ET MAGNÉTIQUE DES LIQUIDES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Janvier 1938** devant la Commission d'examen.

26 JAN. 1938

MM. A. COTTON..... *Président.*

G. BRUHAT..... } *Examineurs.*

E. DARMOIS..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1938

SÉRIE A, N° 1749
N° D'ORDRE :
2615

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Antoine GOLDET

Ancien élève de l'Ecole Normale Supérieure,
Boursier de la Caisse Nationale de la Recherche Scientifique.

- 1^{re} THÈSE.** — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES BIRÉFRINGENCES
ÉLECTRIQUE ET MAGNÉTIQUE DES LIQUIDES.
- 2^e THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Janvier 1938** devant la Commission d'examen.

26 JAN. 1938

MM. A. COTTON.....	<i>Président.</i>
G. BRUHAT.....	} <i>Examineurs.</i>
E. DARMOIS.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1938

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

<i>Professeurs honoraires</i>	H. LEBESGUE.	FREUNDLER.	MARCHIS.
	A. FERNBACH.	AUGER.	VESSIOT.
	Émile PICARD.	BLAISE.	PORTIER.
	Léon BRILLOUIN.	DANGEARD.	MOLLIARD.
	GUILLET.	LESPIEAU.	LAPICQUE.
	PÉCHARD.		

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	† Chimie biologique.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
M. CAULLERY.....	† Zoologie (Évolution des êtres organisés).	Henri VILLAT.....	† Mécanique des fluides et applications.
G. URBAIN.....	† Chimie générale.	Ch. JACOB.....	† Géologie.
Émile BOREL.....	† Calcul des probabilités et Physique mathématique.	P. PASCAL.....	† Chimie minérale.
Jean PERRIN.....	† Chimie physique.	M. FRÉCHET.....	† Calcul différentiel et Calcul intégral.
H. ABRAHAM.....	† Physique.	E. ESCLANGON.....	† Astronomie.
E. CARTAN.....	† Géométrie supérieure.	M ^{me} RAMART-LUCAS	† Chimie organique.
A. COTTON.....	† Recherches physiques.	H. BÉGHIN.....	† Mécanique physique et expérimentale.
J. DRACH.....	† Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	F. FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Charles FABRY.....	† Enseignement de Physique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
Charles PÉREZ. .	† Zoologie.	De BROGLIE.....	† Théories physiques.
Léon BERTRAND..	† Géologie structurale et géologie appliquée.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
E. RABAUD.....	† Biologie expérimentale.	P. JOB.....	Chimie générale.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
Paul MONTEL.....	† Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	PRENANT.....	Zoologie.
P. WINTREBERT..	† Anatomie et histologie comparées.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
L. BLARINGHEM..	† Botanique.	BOHN.....	Zoologie (P. C. B.).
O. DUBOSQ.....	† Biologie maritime.	COMBES.....	† Physiologie végétale.
G. JULIA.....	† Mécanique analytique et Mécanique céleste.	GARNIER.....	† Mathématiques générales.
C. MAUGUIN.....	† Minéralogie.	PÈRES.....	Mécan. théor. des fluides
A. MICHEL-LÉVY.	† Pétrographie.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
H. BÉNARD.....	† Mécanique expérimentale des fluides.	LAUGIER.....	† Physiologie générale.
A. DENJOY.....	† Application de l'analyse à la Géométrie.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
L. LUTAUD.....	† Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
Eugène BLOCH....	† Physique théorique et physique céleste.	G. RIBAUD.....	† Hautes températures.
G. BRUHAT.....	Physique.	CHAZY.....	† Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS.....	Enseignement de Physique.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE.....	† Physique Générale et Radioactivité.	CROZE.....	Recherches physiques.
A. DUFOUR.....	† Physique. (P. C. B.).	DUPONT.....	† Théories chimiques.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	LANQUINE.....	Géologie.
A. GUILLIERMOND.	† Botanique.	VALIRON ..	Mathématiques générales.
M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.	BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
L. JOLEAUD.....	Paléontologie.	MILLOT.....	Zoologie (P. C. B.).
ROBERT-LÉVY....	† Physiologie comparée.	F. PERRIN.....	Théories physiques.
		VAVON.....	Chimie organique
		G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
		AUBEL.....	Chimie (P. C. B.).
		BOURCART.....	Géographie physique.
		PLANTEFOL.....	Botanique (P. C. B.).

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES BIRÉFRINGENCES ÉLECTRIQUE ET MAGNÉTIQUE DES LIQUIDES

Par ANTOINE GOLDET

Ancien élève de l'École Normale Supérieure,
Boursier de la Caisse Nationale de la Recherche Scientifique.

INTRODUCTION

Dans ce travail nous exposerons les résultats de nos mesures sur la biréfringence magnétique de liquides purs ou de leurs mélanges à diverses températures, ainsi que quelques résultats concernant la biréfringence électrique.

La biréfringence électrique découverte par Kerr en 1875 est une propriété générale des substances isolantes, transparentes et isotropes (solides, liquides ou gazeuses) soumises à l'action d'un champ électrique. Ces substances, dans de telles conditions, acquièrent les propriétés optiques d'un cristal uniaxe, dont l'axe optique serait parallèle au champ agissant.

La biréfringence magnétique est le phénomène correspondant, où le champ agissant est magnétique au lieu d'être électrique. Cotton et Mouton qui ont découvert cet effet en 1906 dans les liquides ont montré son parallélisme avec le phénomène électrique. Ils ont suggéré que ces biréfringences électriques et magnétiques seraient dues à l'orientation sous l'influence du champ de molécules anisotropes, et leurs

recherches ⁽¹⁾ notamment, sur l'influence de la température et sur le rôle de la constitution chimique, ont apporté des faits nombreux favorables à cette interprétation.

Le développement théorique de cette hypothèse a été effectué par Langevin ⁽²⁾, qui a calculé l'expression quantitative des biréfringences observées, en fonction des propriétés molaires et des anisotropies moléculaires. Ce calcul est fait pour le cas d'un fluide où les molécules seraient orientées parfaitement au hasard et sans interaction entre elles. En l'absence de toute théorie quantitative correcte de l'état liquide, bien que cette formule ne soit strictement valable que pour les gaz, c'est elle qui a servi à comparer les résultats expérimentaux pour les liquides avec les conséquences théoriques de l'hypothèse de l'orientation moléculaire.

Or dans un fluide, liquide, ou gaz au-dessus de sa température critique rendu suffisamment dense par compression, il n'est plus permis de penser que cette répartition au hasard des molécules soit conforme aux faits observés.

Un des premiers mémoires précisant cette manière de voir est dû à Langmuir ⁽³⁾. L'auteur insiste sur le fait que les propriétés des solides et des liquides sont beaucoup plus voisines que celles des liquides et des gaz. La plupart des constantes physiques, densité, compressibilité, coefficients de dilatation, chaleurs spécifiques, indices de réfraction, constantes diélectriques, et particulièrement les conductibilités thermiques, sont très voisines pour les deux états condensés et très différentes pour les gaz. En fait, la seule différence entre solides et liquides réside dans la mobilité et les propriétés qui en découlent directement comme la viscosité.

Les forces qui établissent la cohésion dans les liquides ne devraient donc pas différer notablement de celles qui appa-

⁽¹⁾ A. COTTON et H. MOUTON. *Ann. de Ch. et de Phys.*, **19** (1910), 153 ; **20** (1910), 194 ; **28** (1913), 209 et **30** (1913), 321.

⁽²⁾ LANGEVIN. *Le Radium*, **7** (1910), 249.

⁽³⁾ I. LANGMUIR. *Journ. Am. Chem. Soc.*, **39** (1917), 1848.

raissent dans les solides. Langmuir suppose que ces forces de liaison sont dues aux valences de coordination, et à ce sujet il remarque que le seul solide dont la structure est attribuable aux valences principales, c'est-à-dire le diamant (et peut-être d'autres formes de carbone solide), est inconnu à l'état liquide.

Les résultats les plus importants dans ce sens ont été obtenus par l'étude de la diffraction des rayons X dans les liquides (voir en particulier un travail de Spangler ⁽¹⁾). Les anomalies de chaleur spécifique ⁽²⁾, la conductibilité, les spectres Raman ⁽³⁾ fournissent tous également des arguments contre la répartition au hasard des molécules dans les liquides.

Beaucoup d'hypothèses ont été proposées pour expliquer les propriétés des liquides. Stewart ⁽⁴⁾, en particulier, considère que dans un petit espace autour de chaque molécule, il existe une structure relativement régulière et analogue à celle du solide cristallisé, c'est ce qu'il appelle l'état cybotactique. Debye ⁽⁵⁾, de son côté, a tenté d'expliquer les propriétés des liquides par l'absence plus ou moins complète de liberté de rotation des molécules. Enfin Raman et Krishnan ⁽⁶⁾ ont montré que l'anisotropie du champ moléculaire de polarisation permet de rendre compte des phénomènes observés dans l'état liquide. Ce point de vue a été critiqué par Stuart et Volkmann ⁽⁷⁾ dans un mémoire où ils ont exposé leurs travaux sur la biréfringence électrique et développé leurs arguments en faveur d'une certaine structure locale, à l'échelle moléculaire, dans les liquides. Ces auteurs ont longuement insisté sur la difficulté de la question et l'in-

(1) SPANGLER. *Phys. Rev.*, **46** (1934), 698.

(2) L. BRILLOUIN. *Journ. de Phys.*, **7** (1936), 153.

(3) MAGAT. *Ann Phys.*, 11^e série, **6** (1936), p. 108.

(4) STEWART. *Chem. Rev.*, **6** (1929), 483; *Rev. of Mod. Physics*, **2** (1930), 116, etc.

(5) DEBYE. *Phys. Zeits.*, **36** (1936), 100 et 193.

(6) RAMAN et KRISHNAN. *Proc. Roy. Soc.*, **117** (1927), 1.

(7) STUART et VOLKMANN. *Zeits. für Phys.*, **83** (1933), 444.

térêt qu'il y aurait à multiplier les résultats expérimentaux pour l'élucider. Le peu de mesures alors faites en biréfringence magnétique, en particulier sur la variation thermique du phénomène, a fait que ces auteurs ont négligé les résultats obtenus dans ce domaine et n'ont pas paru apercevoir les possibilités d'investigation qu'il nous semble présenter.

Nous avons pensé qu'il serait intéressant de profiter des ressources offertes par l'électro-aimant de Bellevue, pour étudier la variation thermique de la biréfringence magnétique des liquides.

Jusqu'ici, en effet, en dehors du travail de Cotton et Mouton ⁽¹⁾ qui avaient étudié particulièrement le nitrobenzène et le bromonaphtalène, on ne peut citer que celui de Szivessy ⁽²⁾, les observations de Salceanu ⁽³⁾ sur quelques corps fondus et récemment les recherches de Lainé ⁽⁴⁾ sur l'oxygène et l'azote liquides et leurs mélanges. Toutes ces observations ont porté sur de faibles intervalles de température (50° au maximum); les résultats présentent cependant des écarts importants, dépassant parfois 10 0/0, avec ceux que fait prévoir la formule de Langevin.

Notre travail expérimental comporte une série de mesures sur de nombreux liquides avec des écarts entre les températures extrêmes de près de 300° dans certains cas, pour un même liquide (toluène, éthylbenzène), et cela dans des conditions de champ magnétique beaucoup plus favorables que celle employées jusqu'ici, même à Bellevue, pour de telles mesures.

Comme les possibilités techniques ne nous ont pas encore permis d'observer des biréfringences au voisinage du point

(1) A. COTTON et H. MOUTON. *Ann. de Ch. et de Phys.*, 20 (1910), 235.

(2) G. SZIVESSY. *Ann. der Phys.*, 68 (1922), 127.

(3) SALCEANU. *Thèse Paris*, 1932.

(4) LAINÉ. *Bir. Magnét. de l'Oxygène liq.*, etc. Paris 1936. Hermann édit.

critique d'un corps pur, nous avons cherché ce qui se passait près du point critique de miscibilité d'un mélange de deux liquides présentant cette particularité, tant pour un champ magnétique que pour un champ électrique.

L'interprétation de nos mesures nécessite la connaissance des indices de réfraction dans les mêmes conditions. Ces indices cependant ne sont généralement connus que grâce à des extrapolations importantes. Nous avons mis au point, en collaboration avec R. Guillien qui avait fait des études sur la biréfringence électrique à basse température ⁽¹⁾, un appareil pour la mesure des indices de réfraction. Cet appareil permet en particulier de faire des mesures dans les gaz liquéfiés, à basse température.

Nous décrirons successivement le montage employé pour les mesures de biréfringences magnétiques et le thermostat que nous avons fait construire, ainsi que les dispositifs qui nous ont permis de faire des mesures sous pression. Nous exposerons ensuite nos résultats expérimentaux et nous comparerons certains de ces résultats à ceux déjà obtenus pour les mêmes corps par des mesures de biréfringence électrique et de dépolarisation de la lumière diffusée. Le montage de biréfringence électrique et les mesures que nous avons faites avec ce montage feront l'objet du chapitre suivant. Nous donnerons pour finir une description de notre appareil de mesures d'indices, que de nombreux retards d'exécution ne nous ont malheureusement pas permis d'utiliser encore pour beaucoup de recherches.

(1) R. GUILLIEN. *Ann. de Phys.* [11] 8, p. 555 (1937).

CHAPITRE PREMIER

Description des appareils.

Système optique et dispositifs de réglage. — Nous avons employé pour les mesures de biréfringence magnétique les appareils déjà utilisés à Bellevue par Cotton et Dupouy ⁽¹⁾ et par Schérer ⁽²⁾ comportant une source, un monochromateur, un polariseur à champ normal et un montage de Chauvin ⁽³⁾ pour l'analyse de la lumière elliptique. Nous avons utilisé les grandes pièces polaires, dièdres droits, qui ont une arête, perpendiculaire au champ, de 25 cm. de longueur. En dehors de quelques modifications que nous avons peu à peu apportées à cet ensemble au cours de nos mesures, nous y avons adjoint un thermostat permettant de faire des mesures à partir de l'ambiante jusqu'à de hautes températures. Pour les basses températures nous avons employé l'appareil que Lainé ⁽⁴⁾ avait fait construire pour ses recherches sur les gaz liquéfiés. Nous passerons ci-dessous rapidement en revue les points sur lesquels nous avons modifié le montage antérieurement existant.

Source lumineuse. — La plupart de nos mesures ont été faites avec un arc à mercure type Bruhat comme source de lumière. Nous avons été amenés dans certains cas, au voisinage du point critique de miscibilité en particulier, à pous-

⁽¹⁾ A. COTTON et G. DUPOUY. *C. R.*, **190** (1930), 44 et 630.

⁽²⁾ M. SCHÉRER. *Thèse Paris* (1934).

⁽³⁾ R. CHAUVIN. *J. Phys.*, **9** (1890), 5.

⁽⁴⁾ P. LAINÉ. *Loc. cit.*, p. 4 de la thèse.

ser le régime de l'arc assez notablement. On peut y parvenir en augmentant la tension continue employée; avec 140 à 150 volts disponibles, on peut faire monter la tension aux bornes de l'arc à une centaine de volts au lieu des 75 à 80 volts utilisés en régime normal. L'éclat augmente alors nettement au détriment malheureusement de la durée de vie de l'arc. Pour les dernières séries de mesures, qui comportent toutes celles faites au-dessus de la pression atmosphérique en tube scellé, nous avons utilisé l'arc à mercure, alimenté en courant alternatif, de la maison Philipps, type « Philora » de 75 watts, à ampoule de verre clair. L'éclat de cet arc est beaucoup plus grand que celui que nous avons précédemment, dans l'indigo surtout, et proportionnellement plus grand pour la raie verte que pour la raie jaune. La mesure du courant débité par une cellule photoélectrique à oxyde de cuivre éclairée par un faisceau monochromatique fourni dans les mêmes conditions par les deux lampes successivement, ont confirmé sur ce point nos observations visuelles directes. Le courant dans la cellule est, selon la radiation étudiée, deux ou trois fois plus grand avec la lampe à courant alternatif qu'avec l'ancien arc continu. Le spectre fourni par cette lampe comporte un fond continu assez important dans le rouge qui n'a pas été gênant pour nos mesures.

Monochromateur et analyseur. — Dans le prisme à liquide du grand monochromateur de Bellevue, nous avons remplacé le sulfure de carbone par du cinnamate d'éthyle. Ce corps est d'un emploi bien plus agréable, il n'est ni malodorant, ni volatil, ni dangereusement inflammable, et il ne laisse pas de dépôt à la longue sur les glaces du prisme comme le CS_2 ; sa dispersion est toutefois plus petite d'environ 10 o/o que celle de ce corps; juste suffisante, quand même, pour permettre de séparer la raie verte de la raie jaune du mercure, avec le monochromateur que nous avons employé.

Pour rendre plus rapides les mesures de dispersion, et

pouvoir faire des pointés avec les différentes raies du mercure sans avoir de réglages à recommencer à chaque changement de radiations, nous avons fait construire un support revolver pour les lames quart d'ondé.

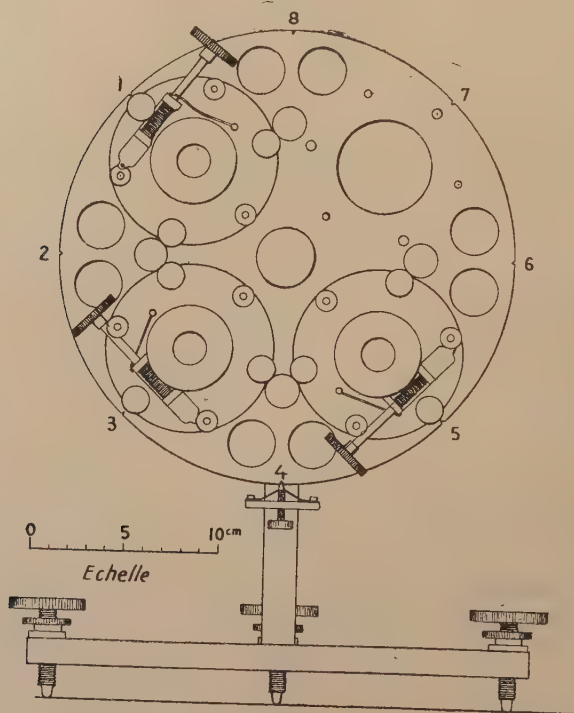


Fig. 1.

L'appareil représenté sur la figure 1 ci-contre, comporte quatre petits supports réglables indépendamment dans le plan perpendiculaire au faisceau lumineux, au moyen de trois vis calantes et de trois ressorts antagonistes et réglables en azimut par l'intermédiaire d'une vis tangente à pas fin qu'on peut débloquer pour dégrossir le réglage. Ces supports sont montés sur un plateau pouvant tourner autour de son axe

et s'arrêter dans les positions convenables, déterminées par des encoches, où vient se loger un cran d'arrêt. L'ensemble du dispositif est analogue à celui réalisé par Rabinowitch pour les lames demi-ondes ⁽¹⁾. On peut ainsi amener successivement les lames quart d'onde nécessaires sur le trajet du faisceau lumineux, ou les escamoter pour effectuer les réglages sans quart d'onde.

Les lames quart d'onde en mica employées à Bellevue sont montées dans des cuves d'après la technique inventée par Chaumont ⁽²⁾, les cuves sont en verre Pyrex et remplies de méthylnaphtalène α selon les indications données par Rabinovitch ⁽³⁾. Le remplissage de ces cuves dans leur forme originale est assez malaisé, de plus à la longue il arrive souvent que les cuves perdent une partie de leur liquide et il faut alors les remplir à nouveau. Un artifice simple rend ces opérations moins délicates à faire : il consiste à faire creuser sur chaque couronne une rainure radiale assez profonde pour pouvoir y faire passer, la cuve une fois collée et le mica en place, l'aiguille d'une seringue à injections de Pravas. On procède alors au remplissage, en se servant de la seringue, sans difficulté et sans perte de méthylnaphtalène ; la rainure est ensuite bouchée avec un petit bout de bois ou de papier et une goutte de colle.

Pour avoir les pénombres à l'analyseur, nous avons renoncé à l'emploi des lames demi-onde en quartz et adopté le prisme de Lippich en spath, d'un emploi plus commode pour les mesures avec des radiations différentes.

Dispositifs mécaniques et position des appareils. — Dans le montage original les bras portant deux des chariots sur lesquels se trouvent respectivement l'analyseur et le polariseur avec la source, étaient bloqués au moyen de deux vis se trou-

⁽¹⁾ J. RABINOVITCH. *Revue d'Optique*, **15** (1936), 63.

⁽²⁾ L. CHAUMONT. *Ann. de Phys.*, **5** (1916), 3.

⁽³⁾ J. RABINOVITCH. *Journ. de Phys.*, **27** (1932).

vant dans le pied du support du tube au centre de l'entrefer. A cause de la grande longueur de ces bras, ce blocage n'empêche pas de petits mouvements accidentels des chariots, surtout celui de l'analyseur que l'on risque de heurter à chaque fois que l'on doit aller dans l'entrefer faire un réglage quelconque ou une lecture du thermomètre. Cela risque de dérégler le montage et d'introduire des erreurs accidentelles, déplacement du zéro, ou introduction de pouvoir rotatoire magnétique; pour remédier à cet inconvénient nous avons fait sceller dans le ciment du plancher une pièce portant un trou fileté où vient se visser, une fois le réglage terminé, une tige qui serre solidement la table de l'analyseur contre le sol et assure ainsi la constance du réglage.

La modification la plus importante a été introduite au cours de nos dernières mesures : pour se trouver dans des zones où le champ n'est pas trop élevé, les appareils optiques ont été placés à l'origine à une certaine distance de l'entrefer; en éliminant avec soin les pièces de fer dans les appareils nous avons pu rapprocher de l'entrefer, à la fois l'analyseur et le polariseur de 65 cm. environ chacun. La longueur totale du montage optique a été ainsi ramenée à peu près aux deux tiers de sa longueur primitive. Toutes choses égales par ailleurs, l'éclairement des plages de l'analyseur se trouve ainsi augmenté dans le rapport $\left(\frac{3}{2}\right)^2$, soit plus que doublé. Il est difficile d'aller beaucoup plus loin dans ce sens, non pas à cause de l'effet du champ magnétique sur les appareils, qui est encore négligeable, mais parce qu'il est nécessaire d'avoir un appui bien stable pour les divers éléments du montage, et qu'un rapprochement plus important de ces éléments les aurait amenés en partie au-dessus du plancher mobile, léger et instable, qui entoure l'électro-aimant à cette distance de l'entrefer. Cela nous aurait entraîné à une transformation complète du montage, par ailleurs très commode. De plus du côté polariseur et source, le gain encore possible aurait été

très limité parce que l'arc à mercure est soufflé par le champ magnétique pour des valeurs relativement peu élevées de celui-ci.

Le thermostat. — Dès les premières mesures de biréfringence magnétique faites à Bellevue à la température ambiante, on a été souvent très gêné par les inégalités de température dans le tube polarimétrique placé dans l'entrefer. En effet à cause de la grande longueur du montage original, le moindre effet de mirage apporte une perturbation importante, et dans de nombreux cas le faisceau ne tombait plus sur les plages de l'analyseur après avoir traversé le tube rempli de liquide, même si l'on attendait une ou parfois plusieurs heures que l'équilibre de température se produisit. La masse de cent tonnes de l'électro-aimant qui se refroidit pendant la nuit, s'échauffe lentement seulement durant le jour et reste parfois longtemps beaucoup plus froide que le reste du laboratoire, maintenant un déséquilibre permanent de température entre les pièces polaires et l'atmosphère ambiante. Schérer ⁽¹⁾ et Haenny ⁽²⁾ ont tous deux déjà signalé cette difficulté et profité par la suite de notre thermostat, même pour effectuer des mesures à la température ambiante.

Nous décrirons ici l'appareil qui nous a servi pour la plupart de nos recherches, il a été réalisé à la suite d'un premier modèle construit au laboratoire en tôle de cuivre rouge soudée, et qui nous avait déjà donné toute satisfaction. Pour pouvoir faire des mesures au-dessus de la température de fusion de la soudure à l'étain, l'appareil définitif a été entièrement brasé. C'est une boîte en tôle de laiton de 2 mm. d'épaisseur (fig. 2 et 3 ci-dessous) présentant sur ses faces latérales, comme l'appareil primitif de Cotton et Mouton, des logements creux où viennent se placer les pièces polaires

(1) SCHERER. *Thèse Paris* (1934), p. 24.

(2) HAENNY. *Ann. de Phys.* [11], 7 (1937), p. 230.

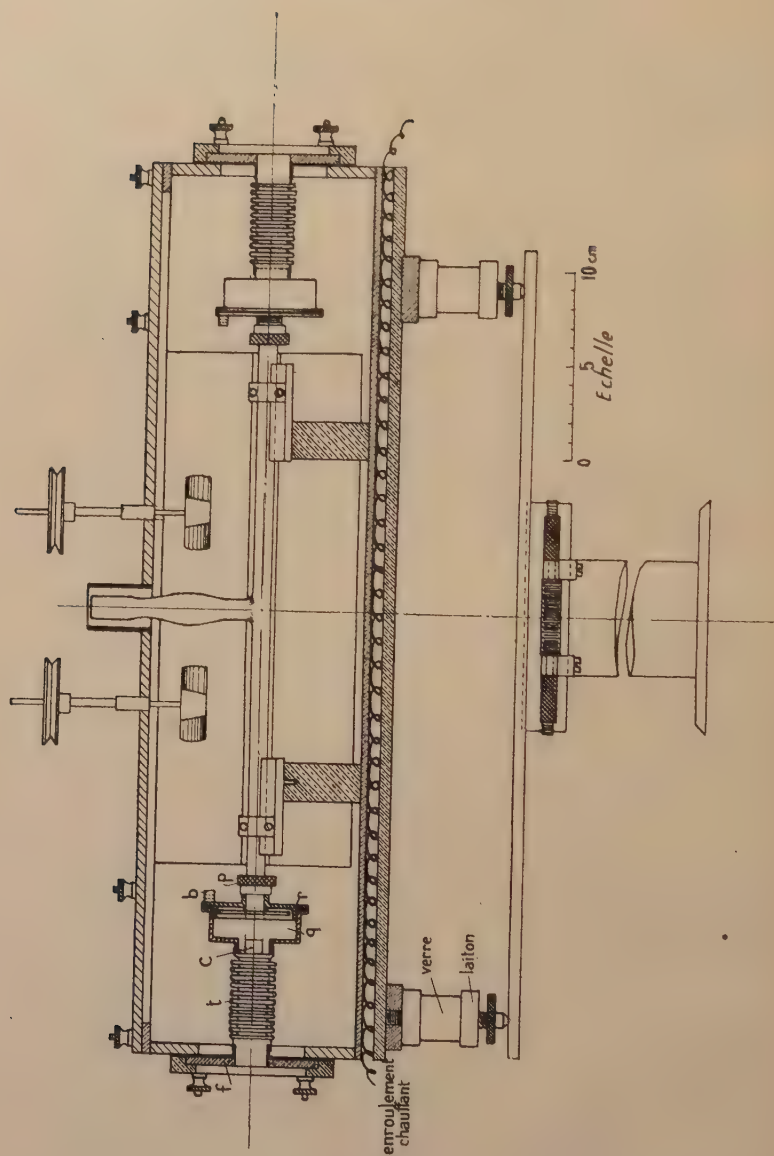


Fig. 2.

utilisées; on a laissé un jeu de quelques millimètres pour permettre l'interposition d'un isolant thermique et les petits mouvements nécessaires au réglage. Le métal dans le fond des logements au niveau de l'entrefer est aminci par fraisage et n'a que quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur pour gagner encore un peu sur les dimensions de l'entrefer.

Nous avons employé successivement comme isolant du liège, de la laine de verre et du feutre; c'est le feutre qui est le plus commode d'emploi, cependant si le glycol bouillant le mouille pendant les expériences, il est attaqué et se détériore rapidement. Le revêtement isolant du thermostat a 3 cm. d'épaisseur partout, sauf dans les logements pour les pièces polaires, où il n'a que 1 cm. ou même moins, pour ne pas augmenter par trop l'entrefer. Le chauffage est assuré par un enroulement en ru-

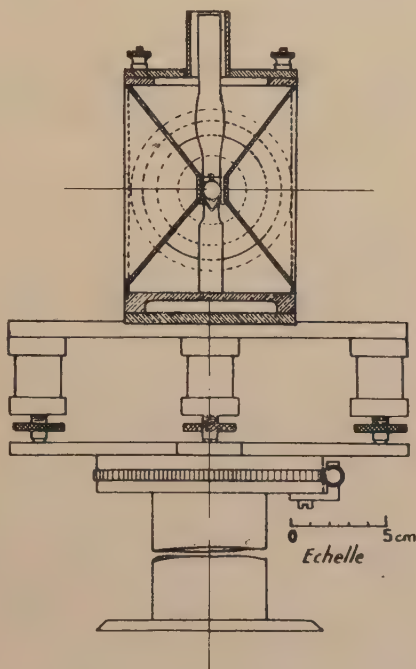


Fig. 3.

ban de nickel-chrome isolé par de l'amianté, et logé dans un double fond ménagé pour cela à la partie inférieure de l'appareil. Si l'on désire faire monter rapidement la température, on peut dissiper jusqu'à 1 kilowatt dans la résistance chauffante. Le couvercle amovible est fixé par

une série d'écrous et l'étanchéité est assurée par un joint en « Halite », composition d'amiante et de graphite, que nous avons adoptée également pour tous les autres joints de l'appareil. Une cheminée au centre du couvercle permet le passage de l'ajutage vertical des tubes, où est placé le thermomètre. De part et d'autre de la cheminée centrale se trouvent des trous de 4 mm. de diamètre où passent les axes des agitateurs.

L'appareil repose par trois pieds à vis calantes sur une plaque en laiton, mobile autour de la verticale passant par l'axe de l'électro-aimant. L'orientation de cette plaque peut être réglée au moyen d'une couronne dentée commandée par une vis tangente, avant d'être bloquée en place; ce réglage est destiné à amener le tube à avoir ses faces perpendiculaires au faisceau lumineux. Les pieds à vis calantes ont une partie centrale en tube de pyrex épais, collé au mélange silicate de soude et poudre d'amiante, dans deux armatures en laiton dont l'une porte la vis calante et l'autre se visse dans le fond du thermostat. Nous avons éliminé ainsi les perturbations qu'aurait produites le refroidissement par des pieds en laiton massif, sans compromettre la stabilité et la fixité indispensables de l'appareil.

Tubes polarimétriques. Fixation de ces tubes. — La plupart des mesures ont été faites avec des tubes de verre pyrex analogues à ceux utilisés à Bellevue jusqu'ici ⁽¹⁾, à cela près qu'ils portaient des couronnes de laiton prévues pour le mode de fixation décrit ci-après. Pour les mesures au-dessus de la pression atmosphérique, les tubes étaient plus épais (environ 2 mm. de paroi) et fermés par de petits galets de même diamètre que le tube, amenés au contact optique contre les bouts travaillés du tube, le tout étant soudé ensemble au four à une température assez basse pour éviter les déformations.

(1) P. LAINÉ. *Revue d'Optique*, 10 (1931), 255.

Pour ces tubes les cloches et les couronnes étaient inutilement grandes, mais nous avons utilisé cependant les mêmes pièces. Les tubes ainsi construits ont permis de faire des mesures jusqu'à douze atmosphères (benzène à 195°). Nous sommes redevables de cette intéressante technique à M. Bizette, assistant à la Faculté des Sciences de Rennes, que nous sommes heureux de remercier ici bien vivement. Ces tubes au lieu de la tubulure centrale de l'autre modèle portent une partie horizontale réunie au tube principal comme il est indiqué sur la figure 4 ci-contre. C'est ce morceau de tube rapporté qui



Fig. 4.

permet la dilatation du liquide pendant la chauffe. Ces tubes étaient vidés de leur air en faisant bouillir sous vide une petite portion du liquide étudié avant de couper et de sceller au chalumeau une extrémité du petit tube.

Ces tubes étaient d'autre part plus avantageux à un autre point de vue : les extrémités des tubes à bout rodé sont des régions où la température est difficile à rendre très homogène, avec les bouts soudés plus petits et qu'on pouvait faire affleurer au fond des collerettes à presse-étoupe, nous avons obtenu plus facilement et mieux, dans les mêmes conditions de température, un faisceau lumineux bien rectiligne et non troublé. Par contre, le nettoyage et la manipulation sont moins aisés.

Les tubes polarimétriques sont munis de deux V serrés en place par des colliers à vis. Ces V viennent se placer sur des berceaux de même forme fixés dans le thermostat, l'un des V porte un ergot qui se loge dans un trou correspondant dans l'un des deux berceaux, et assure la remise du tube exactement à la même place au cours d'une série de mesures.

Le raccordement des extrémités du tube aux faces du thermostat est fait par l'intermédiaire de deux morceaux de tube souple t (voir figure 2), qui portent à un bout un plan f que l'on serre avec une couronne et quatre écrous sur l'extrémité du thermostat en interposant un joint plat. Du côté du tube polarimétrique, les tubes souples sont terminés par des cloches g qui se vissent sur les couronnes de laiton r solidaires du tube de verre. Les cloches sont percées d'un trou central carré c où l'on engage une clef pour effectuer le serrage, tandis que les couronnes sont tenues au moyen d'une tige qu'on visse dans un bossage b prévu pour cela. Avec les tubes polarimétriques du premier modèle, les couronnes étaient fixées sur le tube par le souffleur de verre au cours de la fabrication. Le joint entre ces couronnes et le verre est assuré par un presse-étoupe p , pour les deux modèles de tubes.

Chauffage du thermostat. Réglage de la température. — Le thermostat était rempli d'eau pour les mesures jusqu'à 100°. Aux températures inférieures à une cinquantaine de degrés, on obtient sans difficulté un équilibre satisfaisant en réglant l'intensité du courant de chauffage. Ce courant était pris d'abord sur le circuit de 110 volts alternatif pour élever la température jusqu'au voisinage de celle qu'on désirait obtenir ; pour la régler ensuite exactement nous avons utilisé avec un ensemble de rhéostats convenables, le courant de la batterie d'accumulateurs du laboratoire : elle donnait d'une part une tension plus régulière et d'autre part ne provoquait pas de vibrations dues aux forces d'Ampère agissant sur les circuits chauffants dans le champ magnétique, comme c'était le cas pour le courant alternatif. Ces vibrations peuvent en effet produire des accidents, ruptures de connections ou courts-circuits dans l'élément chauffant. Pour des températures de 50 à 100°, nous avons dû ajouter un système de deux hélices pour agiter l'eau du thermostat. Ces hélices en matière plas-

tique sont portées par des axes en laiton de 4 mm. de diamètre qui se fixent dans les paliers disposés sur le couvercle du thermostat. L'entraînement d'une hélice est assuré par un tube vertical en bakélite fixé à sa partie supérieure à l'axe vertical du démultiplicateur d'un petit moteur électrique. Le moteur est placé, au-dessus de l'électro-aimant, sur une planche fixée aux longerons à une distance suffisante de l'entre-fer pour ne pas subir l'action du champ magnétique. La deuxième hélice est entraînée par l'intermédiaire d'une petite courroie passant sur deux poulies d'ébonite solidaires chacune d'une des hélices. L'ensemble ne comportait que les deux petits axes de laiton de 4 mm. comme parties mobiles conductrices de l'électricité, moyennant quoi le système n'était pas freiné par les courants de Foucault lors de l'établissement du champ magnétique et continuait à tourner à la même vitesse. Un premier montage moins soigné où quelques autres parties étaient encore métalliques, avait été au contraire presque complètement arrêté à l'établissement du champ magnétique. On obtient ainsi une température bien uniforme dans le tube et le réglage se fait sans difficulté à 1 ou 2 dixièmes de degré près. A 100°, les hélices sont inutiles, une ébullition lente de l'eau du thermostat constitue en effet le meilleur système d'agitation.

Au-dessus de 100°, nous avons employé au début de l'huile minérale fluide, jusqu'à 150°, nous avons aussi fait quelques mesures avec des solutions très concentrées de chlorure de calcium, mais le produit est souvent acide et attaque le métal du thermostat ; il est d'autre part d'une manipulation désagréable et les solutions bouillant au-dessus de 130° se prennent en masse à la température ambiante. Les derniers résultats ont été obtenus avec du glycol comme liquide thermostatique, c'est ce produit qui nous a paru finalement de beaucoup le plus commode à employer.

Le corps pur bout à 195° environ, le produit technique ordinaire, souillé d'eau, bout en général dès 170°. En opé-

rant avec un réfrigérant à reflux qui se compose d'un simple tube de cuivre mince emmanché sur la cheminée du couvercle, on peut faire des mesures à des températures comprises entre ces deux extrêmes. Dès qu'on laisse s'échapper les vapeurs, la température d'ébullition monte en effet, pour s'arrêter de nouveau lorsqu'on rétablit le reflux. Pour opérer à des températures plus élevées et tâcher d'atteindre la température critique du benzène (288°), nous pensons utiliser dans des recherches ultérieures la triacétine (triétheracétique de la glycérine) qui bout à 258° et est un produit industriel courant.

A des températures de 150° et au-dessus, même avec une agitation mécanique auxiliaire énergique, nous n'avons pas obtenu de bons équilibres thermiques sans ébullition du liquide dans le thermostat. Avec un liquide à l'ébullition au contraire, le faisceau lumineux n'est pas troublé et les pointés polarimétriques sont aussi aisés qu'à la température ambiante. Entre 100° et 195° (glycol), on peut employer d'autres liquides à points d'ébullition intermédiaires, toluène, xylènes, alcool isoamylique, etc.

CHAPITRE II

Résultats expérimentaux sur la biréfringence magnétique du benzène et de ses dérivés.

Avec l'installation et le matériel précédemment décrit, nous avons étudié le sulfure de carbone, le benzène et une série de ses dérivés de substitution.

Origine et purification des produits. — Les substances que nous avons employées étaient d'origines très diverses. Le nitrobenzène provenait en général de chez Poulenc, il était séché sur CaCl_2 , puis distillé sous pression réduite. Le benzène employé a été, soit le produit Poulenc « Pur pour cryoscopie », soit un échantillon préparé sous la direction de M. Champetier à l'Institut de Biologie physico-chimique. Nous avons eu également de cette même origine une série d'autres produits très purs : toluène, mésitylène, éthylbenzène orthoxylène, orthodichlorobenzène et monochlorobenzène ; que ceux qui nous ont fourni ces excellents moyens de travail trouvent ici l'expression de nos sincères remerciements. De chez Fraenkel et Landau provenaient les méta et paraxylènes, le métadichlorobenzène, le chlorure de benzyle et le chlorure de phényléthyle, enfin un autre échantillon d'éthylbenzène qui contenait des traces de carbures solides à -80° , comme la purification décrite ci-après nous l'a montré, probablement des xylènes qui ont des températures d'ébullition très voisines de celle de l'éthylbenzène. Le paradichlorobenzène et le bromobenzène provenaient ainsi que le toluène et

le sulfure de carbone et un autre échantillon de chlorobenzène de chez Poulenc également. L'alcool benzylique était un échantillon spécialement purifié à l'Ecole supérieure d'Aéronautique, pour les mesures de températures critiques de solubilité que M. Aubert a eu l'amabilité de donner.

Le bromobenzène et le chlorobenzène qui ont fourni des résultats en désaccord avec ceux de Szyvessy ⁽¹⁾, ont été redistillés avec le plus grand soin ; pour le chlorobenzène, les résultats expérimentaux ont été établis sur deux échantillons d'origines différentes, et pour l'un d'eux, il a été fait des mesures avant et après redistillation. Pour tous les produits, nous avons mesuré les indices de réfraction au moins à la température ambiante, afin d'avoir un critère de pureté ; ces mesures nous ont toutes donné des résultats concordant bien avec les meilleures données des tables de constantes.

Mesures à basse température. — Pour les corps à point de fusion inférieur à -80° , toluène, éthylbenzène et sulfure de carbone, nous avons fait des mesures avec l'appareil en verre que P. Lainé avait fait construire pour son travail sur l'oxygène et l'azote liquide et leurs mélanges et qu'il a décrit en détail dans la publication citée ⁽²⁾.

Nous rappelons seulement ici que cet appareil comporte une cuve à glaces soudées, elle-même soudée dans un vase à double enveloppe, où elle peut baigner dans un réfrigérant convenable, hydrogène, air ou autre gaz, liquéfié, pour la maintenir à la température désirée. Un espace vidé protégé par des glaces soudées maintient les faces de la cuve à l'abri des dépôts de givre. Pour nos mesures, le réfrigérant était de la neige carbonique bouillant dans l'acétone ; ce mélange donne un bain à -80° à une fraction de degré près. Il faut cependant éviter la formation de mélanges plus froids (on

⁽¹⁾ SZYVESSY. *Annalen der Phys.*, **68** (1922), 127.

⁽²⁾ P. LAINÉ. *Loc. cit.* p. 4.

peut en effet descendre avec un tel mélange jusqu'à -100°), ceux-ci se produisent facilement lorsqu'on rajoute un excès de neige dans l'acétone déjà refroidi à -80° , à cause de la notable chaleur de dissolution et de la grande solubilité de l'anhydride carbonique dans l'acétone ⁽¹⁾. On est averti de cela même sans thermomètre, par l'arrêt du dégagement gazeux, celui-ci reprend dès que la température est remontée à -80° . Si les produits étudiés à basse température ne sont pas rigoureusement purs et que l'on a des traces d'humidité, de soufre, de benzène, ou d'autres impuretés selon le cas, le liquide refroidi devient trouble ou opalescent, ce qui rend toute mesure polarimétrique impossible. Pour obvier à cette difficulté, nous avons purifié les liquides employés par filtration à basse température. Nous avons utilisé pour cela un filtre à plaque de porcelaine poreuse, entouré d'un réservoir pour le réfrigérant, le tout est fixé sur une ampoule pour permettre d'essorer en dépression, ou ce qui est mieux encore, adapté directement sur l'appareil en verre avec lequel on fait les mesures de biréfringence à basse température.

Le liquide à filtrer doit être refroidi suffisamment longtemps d'avance, dans l'air liquide au besoin ; les cristallisations se font en effet lentement à basse température et risquent de se poursuivre après la filtration, si celle-ci a été faite prématurément. En prenant toutes les précautions nécessaires, en particulier en évitant que le liquide filtré et refroidi ne se trouve en contact avec l'humidité atmosphérique, nous avons eu des liquides parfaitement limpides à -80° sous les 20 cm. d'épaisseur qu'avait la cuve employée pour ces mesures. Les biréfringences observées n'ont jamais présenté de résidus après la suppression du champ, résidus généralement attribuables à la présence de fines particules en suspension. Lyon et Wolfram ⁽²⁾ qui ont mesuré les biréfrin-

⁽¹⁾ MOISSAN. *C. R.*, **133** (1901).

⁽²⁾ LYON et WOLFRAM. *Annalen der Phys.*, **63** (1920), 739.

gences électriques des mêmes corps à ces basses températures, paraissent n'avoir pas pris autant de précautions que nous et ils ont effectivement signalé que des résidus de biréfringence persistant après la suppression du champ les avaient parfois gênés.

Marche d'une mesure. — Certains liquides n'ont fait l'objet de mesures que dans l'intervalle de 0° à 100° seulement, avant que nous n'utilisions les tubes soudés décrits ci-dessus. Avec ces tubes, nous avons poussé les mesures jusqu'à $195^{\circ}5$, température d'ébullition du glycol. Le réglage du tube perpendiculaire au champ pour l'élimination de la rotation magnétique a été fait souvent en le remplissant avec du tétrachlorure de carbone, selon la technique déjà décrite ailleurs ⁽¹⁾; les difficultés de remplissage et de nettoyage des tubes soudés nous ont conduit à opérer de préférence directement ce réglage avec le liquide à étudier. On peut faire cela en tournant le polariseur de 45° pour amener le plan de polarisation à être parallèle ou perpendiculaire au champ, on se trouve alors dans les mêmes conditions qu'avec du tétrachlorure de carbone dont la biréfringence est nulle. Il est pratiquement difficile de supprimer ainsi toute biréfringence. Mais on peut plus simplement encore arriver à régler rapidement les faisceaux, tout le montage étant disposé par ailleurs comme pour une mesure de biréfringence. Pour cela on cherche à orienter les faisceaux, le champ étant établi, de manière à ce que les extinctions soient aussi parfaites que possible. La rotation magnétique, si elle persiste partiellement, fait en effet tourner le grand axe de l'ellipse représentant schématiquement la lumière issue du tube, et le quart d'onde ne la transforme plus en lumière polarisée rectilignement, d'où les extinctions médiocres. Ces extinctions sont optima au contraire pour le réglage correct. Avec un

(¹) SCHÉRER. *Thèse Paris* (1934), p. 22.

peu d'habitude, on élimine ainsi le pouvoir rotatoire magnétique, aussi complètement qu'en remplissant avec du tétrachlorure de carbone, et on évite ainsi un montage, un démontage et un nettoyage du tube.

En dehors de cela, les mesures ont été faites comme toujours jusqu'ici à Bellevue, pour une intensité constante de 400 ampères dans l'électro-aimant. La précision du réglage du champ (à mieux qu'un millième près) est toujours très supérieure à celle des pointés polarimétriques. Pour chaque mesure, nous faisons quelques pointés sans champ, puis des pointés successivement pour les deux sens du courant : les moyennes ne diffèrent jamais pour les deux sens de plus de 3 ou 4 centièmes de degré. Enfin une nouvelle série de pointés sans champ était faite pour contrôler le premier zéro.

De la sorte, une biréfringence de quelques degrés (2 à 15 selon la température et le liquide étudié) était mesurée à 1 ou 2 centièmes de degrés près. A l'ambiante, la température restait très constante, étant donné la masse importante du thermostat ; à des températures différentes de l'ambiante, la température ne variait jamais pour une série de pointés de plus de 1 ou 2 dixièmes de degré. Un tel écart de température est plus petit (sauf pour le nitrobenzène), que celui qui donnerait une variation thermique de la biréfringence supérieure à l'incertitude due aux mesures optiques. Un réglage très soigné de la température s'impose cependant essentiellement pour assurer une transmission de la lumière par le tube sans déformation du faisceau par des inégalités de température ; ces déformations entraînent surtout une diminution de la précision des pointés, par suite de perte de lumière. En observant à l'analyseur le diaphragme de sortie du tube, on contrôle aisément, comme on le sait, l'état du faisceau lumineux : nous le faisons en employant à la suite de la loupe d'observation des plages, une petite lentille divergente escamotable. Lorsque l'image du diaphragme est bien ronde et uniformément éclairée, comme à la température

ambiante, on peut être sûr que la température est uniforme et constante dans le thermostat et le tube. Cette uniformité est obtenue en peu de minutes avec les tubes à faces soudées, qui laissent très peu de volume mal entouré par le liquide du thermostat en dehors des presse-étoupes, surtout lorsque l'on opère à la température d'ébullition de ce liquide. Malheureusement toutes les mesures n'ont pas été faites avec ces dispositifs, qui représentent le dernier stade des mises au point successives auxquelles nous avons procédé, et les premiers pointés n'ont été effectués qu'à la suite de longues périodes d'attente et de tâtonnements, alors nécessaires à l'obtention d'un bon équilibre thermique.

Toutes les mesures ont été faites, en comparant la biréfringence de la substance étudiée à celle du nitrobenzène. Les angles β proportionnels aux biréfringences cherchées ont été mesurés de la façon suivante : la température étant bien stable, on fait quelques pointés sans courant dans l'électro-aimant, puis au moins quatre ou cinq pointés pour chaque sens du courant, fixé à 400 ampères, pour toutes les séries de mesures, enfin une nouvelle série de pointés sans champ. Lorsque l'élimination du pouvoir rotatoire magnétique est faite avec soin, les angles lus pour les deux sens du champ diffèrent au maximum de 4 ou 5 centièmes de degré et plus souvent de moins.

Avec chaque corps les mesures de β ont été faites pour au moins cinq ou six températures différentes et parfois quinze ou vingt avec les substances étudiées dans un grand intervalle de température. Il y a eu en moyenne au moins une mesure de faite dans chaque intervalle de 20 degrés centigrades. Nous avons ensuite tracé les courbes, représentant les variations des angles β ainsi mesurés, les points expérimentaux se sont presque toujours trouvés placés à 1 ou 2 centièmes de degré d'angle au plus, de part et d'autre de la courbe moyenne.

Pour chaque série d'expériences, correspondant à un tube et à un entrefer donnés, nous avons également mesuré dans

les mêmes conditions l'angle β obtenu avec le nitrobenzène à la température ambiante soigneusement repérée.

Les constantes C de Cotton-Mouton qui ont servi à l'établissement des courbes publiées ci-après, ont été calculées

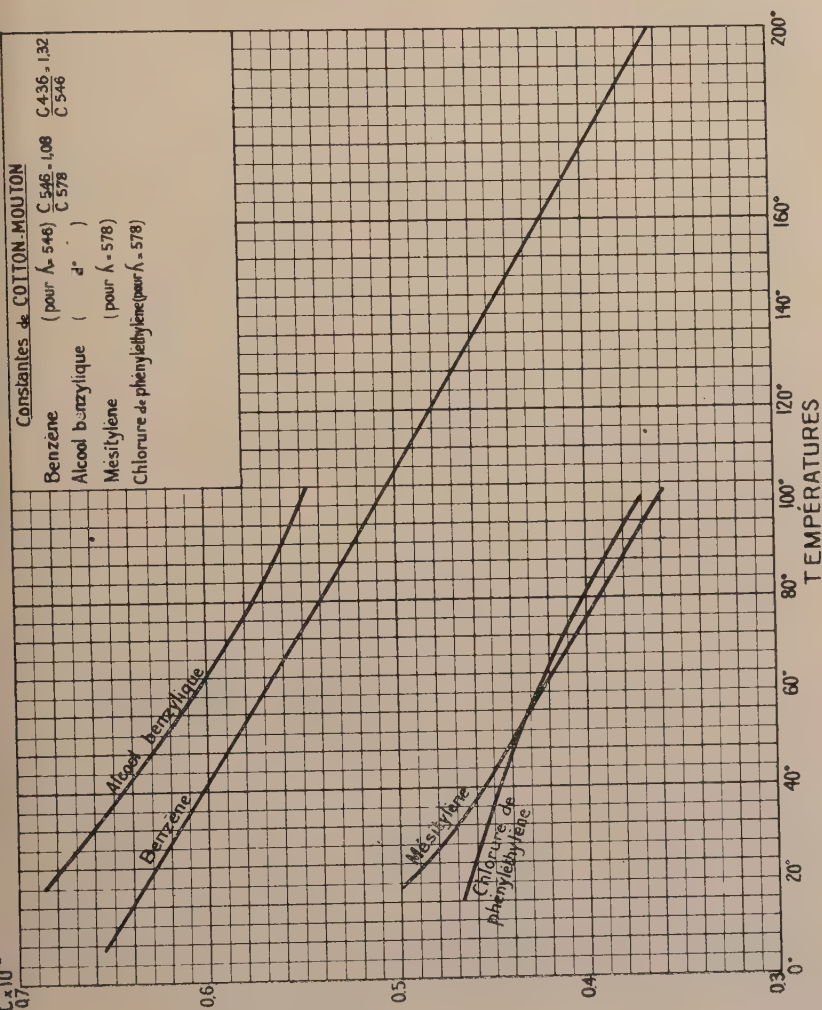


Fig. 5.

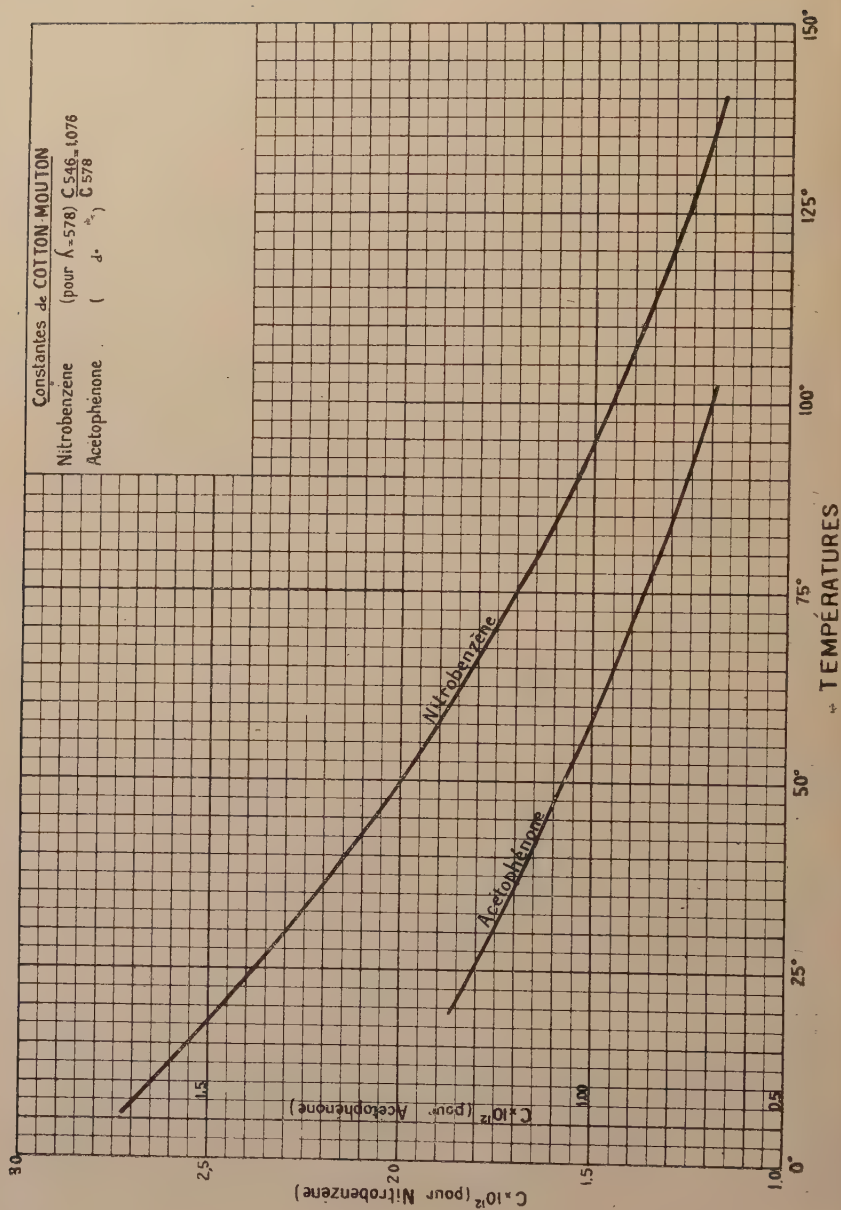


Fig. 6.

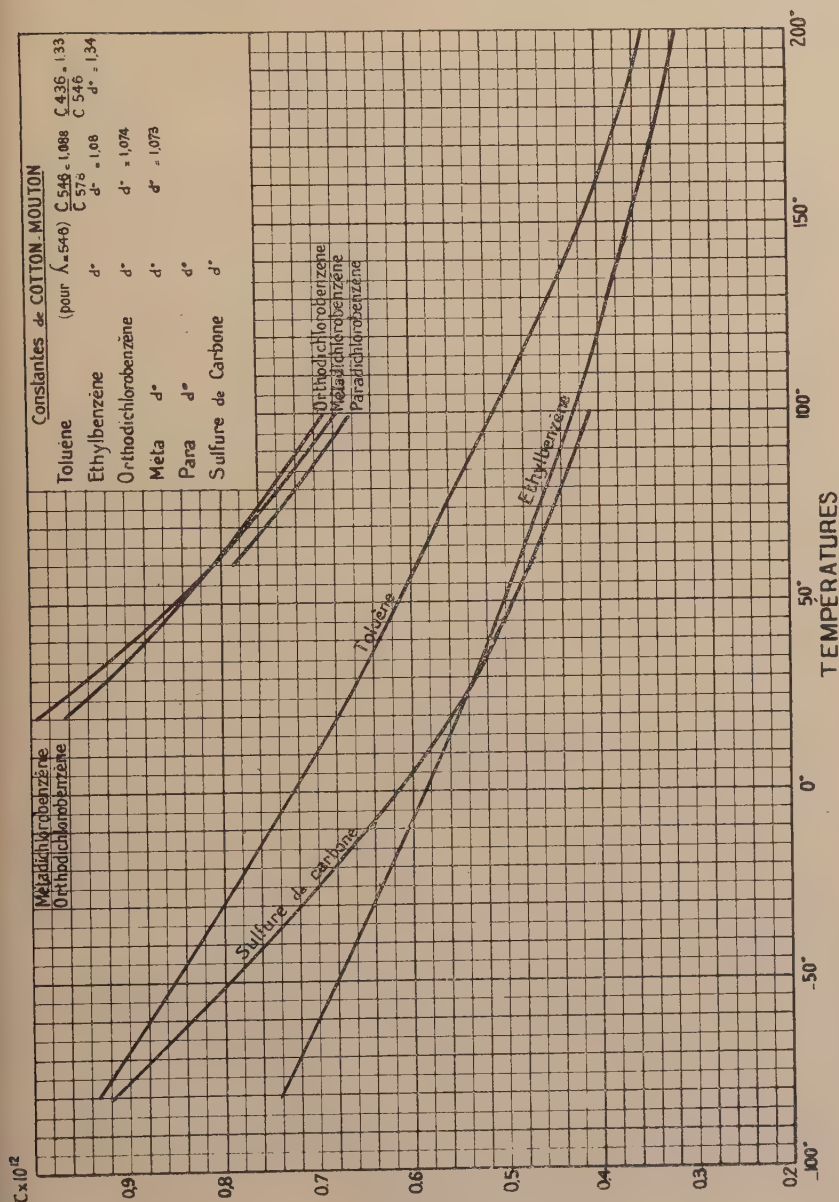


Fig. 7.

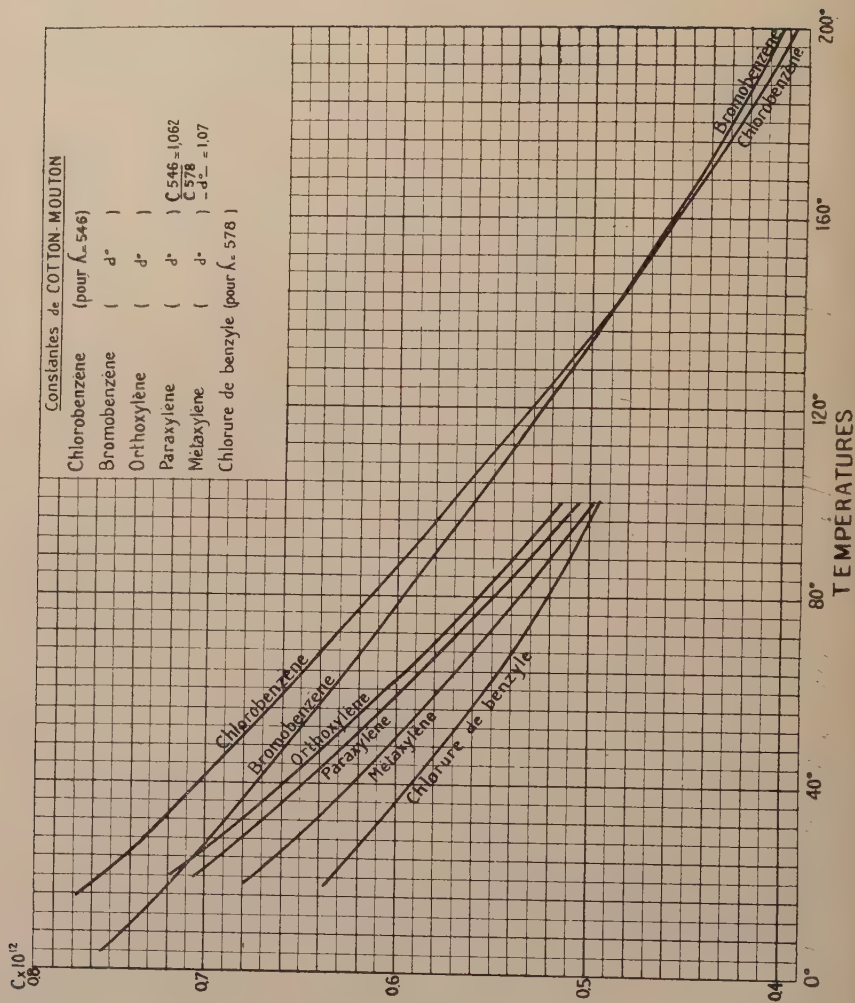


Fig 8.

avec les données précédentes en partant de la valeur de $C = 2,53 \cdot 10^{-12}$ à $16^{\circ}3$ pour le nitrobenzène et la raie jaune du mercure ($\lambda = 578$ mm.) mesurée par Cotton et Mouton ⁽¹⁾, et en adoptant le coefficient de variation de $1/144$ par degré aux environs de 20° mesuré par les mêmes auteurs ⁽²⁾ et que nos propres observations ont confirmé.

Les courbes ci-contre (fig. 5 à 8), donnent les valeurs en fonction de la température des constantes C ainsi obtenues. Toutes les mesures sont relatives à la raie verte $\lambda = 546$ mm. du mercure. Sauf pour le nitrobenzène, le chlorure de phényle éthyle légèrement jaunes tous les deux, et le mésitylène et l'acétophénone pour lesquels nous n'avons fait de mesures que pour la raie jaune ($\lambda = 578$) du mercure. Avec un certain nombre de substances, nous avons fait des mesures pour plusieurs radiations du mercure ; en particulier pour le benzène, nous avons multiplié les pointés, pour voir si les rapports de dispersion étaient indépendants de la température ; à la précision de nos mesures nous n'avons pas trouvé de changement dans la valeur de ce rapport. Cette précision est médiocre, parce que, d'une part la dispersion est voisine de l'unité entre les raies vertes et jaunes, d'autre part, si elle est notablement plus grande entre l'une de ces raies et la raie indigo ($\lambda = 436$ mm.), les pointés sont beaucoup moins précis avec cette dernière radiation pour laquelle la sensibilité de l'œil est très réduite. Les rapports de dispersion que nous avons mesurés sont notés à côté des courbes correspondantes.

Les variations de la biréfringence avec la température sont assez différentes d'un corps à l'autre et s'échelonnent de $1/440$ environ par degré pour le benzène aux environs de 20° , à $1/144$ pour le nitrobenzène dans les mêmes conditions.

(¹) A. COTTON et H. MOUTON. *C. R.*, **151** (1910), 862.

(²) A. COTTON et H. MOUTON. *Ann. de Ch. et de Phys.*, **20** (1910), 235.

CHAPITRE III

Comparaison des résultats avec la théorie de l'orientation moléculaire et avec les données sur l'effet Kerr et sur la dépolarisation de la lumière diffusée.

Mesures et calcul des indices de réfraction. — Pour comparer les résultats expérimentaux avec la théorie, il faut connaître en particulier les indices n de réfraction aux diverses températures où l'on a opéré. Lorsque les indices n'avaient pas déjà été mesurés à différentes températures par d'autres auteurs, nous avons dû faire les mesures nous-mêmes avec un réfractomètre de Pulfrich à circulation d'eau. Un thermostat de 25 litres nous fournissait l'eau à température constante pour les mesures. La température était réglée automatiquement par un contact électrique commandé par un réservoir de toluène faisant fonction de régulateur, d'un modèle classique ⁽¹⁾. Le plongeur original du réfractomètre en alliage d'argent était attaqué par certains produits. Nous l'avons fait remplacer par une pièce de même forme en or vierge qui est restée tout à fait propre dans tous les liquides que nous avons étudiés.

Pour les indices à -80° les valeurs sont extrapolées à partir de la température ambiante. Les indices pour les mesures au-dessus de la pression atmosphérique en tube

⁽¹⁾ Pour la description détaillée, voir LECOMTE DU NOUY. *Méthodes Physiques en Biologie et en Médecine*. Paris, 1933, Baillière, édit.

scellé sont calculés de la façon suivante : nous avons calculé d'abord les valeurs de $K = \frac{(n^2 + 2)d}{(n^2 - 1)}$ pour 20° et 100°, ou 20° et 80° pour le benzène ; cette expression, qui selon la relation de Lorentz-Lorenz devrait être constante, décroît cependant légèrement lorsque la température augmente (de quelques millièmes à 1 0/0 environ pour un tel intervalle de température). En extrapolant la valeur de K à 200° par exemple et en utilisant les valeurs des densités d mesurées par Young pour ces liquides jusqu'au point critique, on peut en tirer une valeur de n à la même température qui est $n = \sqrt{\frac{2d + k}{k - d}}$. Ce sont les valeurs ainsi calculées qui nous ont servi dans les calculs rapportés ci-après.

Nous décrirons plus loin un appareil pour la mesure des indices, que nous avons étudié et fait construire en collaboration avec R. Guillien et qui vient d'être achevé. Nous avons l'intention de reprendre des mesures d'indices aux températures très différentes de l'ambiante pour mieux étudier la validité de la relation de Lorentz-Lorenz.

Comparaisons des résultats avec la formule de Langevin. — Nous avons comparé nos résultats avec ce que faisait prévoir la formule de Langevin ⁽¹⁾. Tous ceux qui ont opéré de même jusqu'ici, ont cherché les valeurs que prenait le rapport $\frac{CnT}{d(n^2 + 2)^2}$, où C est, soit la constante de Cotton-Mouton, soit une grandeur qui lui est proportionnelle, à la température absolue T , n et d étant respectivement l'indice de réfraction et la densité de la substance étudiée à la même température. On peut remarquer que la formule de Langevin est établie en supposant la validité de la relation de Lorentz-Lorenz, $\frac{(n^2 + 2)}{(n^2 - 1)} \cdot d = \text{constante}$; il est alors équivalent de

(¹) **LANGEVIN.** *Le Radium*, 7 (1910), 249.

calculer les valeurs du rapport $R = \frac{CnT}{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}$ au lieu de celui considéré plus haut pour confronter les résultats de la théorie avec l'expérience. C'est ce dernier rapport, qui ne contient plus explicitement la densité d , que nous considérons ici.

Tous calculs explicités, R ne contient que des quantités qui ne dépendent pas théoriquement de la température et en particulier le produit des anisotropies magnétique Δ et optique δ . δ par exemple est égal à $\frac{A-B}{A+2B}$ pour une molécule à symétrie de révolution pour laquelle A est la polarisabilité prise parallèlement à l'axe et B pour une direction perpendiculaire. Δ est la quantité correspondante pour les phénomènes magnétiques.

L'expérience montre que R varie avec la température et parfois assez rapidement.

La théorie de Langevin pour la biréfringence électrique, identique à la précédente, permet de calculer une expression analogue à R qui contient cette fois δ , et δ' anisotropie électrique, en facteurs ; pour les molécules non polaires, on a $\delta = \delta'$. De nombreuses expériences ont montré qu'ici encore $\delta\delta'$ varie notablement avec la température.

Dans l'étude des variations de la dépolarisation de la lumière diffusée avec la température, Ramachandra Rao ⁽¹⁾ a été conduit, pour expliquer ses résultats expérimentaux à supposer que l'anisotropie moléculaire optique δ , qui intervient par son carré δ^2 dans la théorie de la dépolarisation de la lumière diffusée, variait avec la température. Nous adopterons également ce point de vue pour la commodité de la présentation des faits expérimentaux, en le considérant toutefois strictement comme une hypothèse de travail et sans attribuer un sens physique, réel et précis, à une telle conception.

(1) RAMACHANDRA RAO. *Ind. Journ. of Phys.* 3 (1928), 21.

Variations relatives des anisotropies moléculaires.

	Intervalle de température		Bir. Magn.		Bir. Elec. ($\delta\delta'$)	Diffu- sion (δ^2)
			($\delta\Delta$)	($\delta^2\Delta^2$)		
Nitrobenzène	30	110	0,82 ₈	0,68 ₂		0,4
Benzène	20	80	1,13	1,27	1,23 ₅	1,72
	15	75				
	30	200	1,30	1,69		
Toluène	- 80	20	1,27	1,61	1,09 (- 78 ₅ + 18)	1,76
	20	100	1,09	1,19		
	30	200	1,12 ₅	1,26		
Ethylbenzène	20	100	1,09 ₂	1,19		1,50
	20	150	1,16	1,34		
Chlorobenzène	20	100	1,07 ₅	1,15	1,12	1,40
	30	200	1,09 ₇	1,20		
Bromobenzène	20	100	1,10 ₂	1,21	1,11	1,48
	30	200	1,14 ₈	1,31		
Métaxylène	20	100	1,04	1,08	1,11	
Orthoxylène	»		1,01 ₈			
Paraxylène	»		1,01 ₅			
Chlorure de Benzyle .	»		1,09 ₆			
Chlorure de Phényl- éthyle	»		1,12 ₆			
Orthodichlorobenzène.	»		0,99 ₅			
Métadichlorobenzène .	»		0,94			
Paradichlorobenzène .	60	100	0,98 ₇			
Mésitylène	20	80	1,02 ₇			
Acétophénone	20	100	1,00			
Alcool benzylique . .	»		1,08 ₆			
Sulfure de carbone . .	- 80 +	20	1,07 ₅	1,15 1,02	1,06 ₈ (- 78 ₅ + 18)	
	0	40	1,01			

Dans le tableau précédent, nous avons groupé les résultats des calculs relatifs aux substances que nous avons étudiées en biréfringence magnétique, et nous avons rapproché de ces résultats, ceux que l'on peut calculer en utilisant les mesures faites par d'autres expérimentateurs sur les mêmes substances, pour la biréfringence électrique et la dépolarisation de la lumière diffusée. On verra ainsi comparées pour les mêmes intervalles de température, les variations relatives des $\delta\Delta$ et $(\delta\Delta)^2$ donnés par la biréfringence magnétique, de celles des δ^2 , résultant des mesures sur la lumière diffusée et de celles des $\delta\delta'$ tirés des observations faites sur l'effet Kerr.

Il nous a paru intéressant de rapprocher les variations des $(\delta\Delta)^2$ en même temps que celles des $\delta\Delta$, des résultats correspondants pour l'effet Kerr ($\delta\delta'$) et la diffusion de la lumière (δ^2).

En effet, si l'on suppose comme on le fait généralement, l'anisotropie magnétique Δ constante, et puisque δ et δ' sont de même nature sinon parfois même identiques, il semble plus logique de comparer les valeurs relatives de $\delta\delta'$ et δ^2 à celles de $(\delta\Delta)^2$, qu'à celles de $\delta\Delta$.

Malgré toutes les hypothèses simplificatrices introduites, et bien que les mesures sont d'une précision qui dépasse rarement tous calculs faits 1 o/o, et atteint 2 ou 3 o/o, dans les cas moins favorables, il est remarquable que toutes ces variations relatives soient presque toujours très comparables, et souvent très voisines.

Nous signalerons d'abord que les mesures de Szivessy ⁽¹⁾ sur le chlorobenzène et sur le bromobenzène conduisaient à des conclusions différentes : les valeurs de R calculées à partir de ces mesures, étant décroissantes pour des valeurs croissantes de T, tandis que nous avons trouvé des valeurs croissantes. Nous pensons que nos mesures sont plus précises, d'une part, à cause de la grandeur de la biréfringence

⁽¹⁾ SZIVESSY. *Ann. der Phys.*, 3, 68 (1922), 127.

que nous avons effectivement à mesurer, qui était environ vingt fois celle que Szivessy obtenait avec les champs magnétiques dont il disposait, d'autre part, parce que nous avons parcouru un intervalle de température de plus de 180° au lieu de 50° .

Nous considérerons à part, les mesures de biréfringence électrique entre -80° et $+20^{\circ}$ pour le toluène et le sulfure de carbone. Comme nous l'avons signalé plus haut les auteurs qui ont fait ces mesures ne paraissent pas avoir pris toutes les précautions indispensables pour la purification de leurs produits à basse température. Si l'on suppose qu'il restait de petites particules en suspension, les valeurs obtenues à basse température ont pu être notablement trop fortes, à cause de l'éventuelle biréfringence additionnelle due à ces particules. Ceci expliquerait pourquoi nous avons obtenu une variation beaucoup plus importante pour $(\Delta\delta)^2$ que les variations correspondantes de $\delta\delta'$ pour l'effet Kerr, alors que l'écart des résultats correspondants pour les deux phénomènes est beaucoup plus réduit pour l'intervalle de température de $+20^{\circ}$ à $+100^{\circ}$.

La première remarque générale que l'on peut faire est que les rapports R ou les quantités $\Delta\delta$ qui leur sont proportionnelles et les expressions équivalentes pour l'effet Kerr et la diffusion sont croissantes avec la température. Il n'en est pas ainsi pour le nitrobenzène, où la décroissance est au contraire notable, et pour les trois dichlorobenzènes où la décroissance existe, mais est très faible. Ces corps sont ceux dont les radicaux de substitution ont les moments électriques les plus importants, et partant, peuvent donner lieu aux interactions moléculaires les plus complexes.

Les variations calculées par la diffusion sont toujours beaucoup plus grandes que pour les deux biréfringences, sauf pour le benzène où les valeurs concordent bien pour $(\Delta\delta)^2$ et δ^2 .

Pour l'effet Kerr (sauf à basse température et alors proba-

blement pour les raisons exposées plus haut) les variations de $\delta\delta'$ sont comprises entre celles de $\Delta\delta$ et celles de $(\Delta\delta)^2$.

La comparaison entre elles des variations relatives de $\Delta\delta$ pour les différents corps étudiés sur un grand intervalle de température (benzène, toluène, éthylbenzène, chlorobenzène et bromobenzène), peut être présentée d'une façon plus rationnelle en considérant les températures réduites Θ . La température θ est définie par $\Theta = \frac{T - T_f}{T_c - T_f}$ où T_f est la température absolue de fusion, T_c la température critique et T la température absolue à laquelle correspond Θ . Cette forme de température réduite a déjà été proposée et employée par Bauer, Magat et Surdin ⁽¹⁾ dans leur étude des propriétés des liquides. Θ varie de 0 à 1 entre la température de fusion et la température critique dans tout le domaine liquide.

En calculant le rapport de $\frac{R_2}{R_1}$, où R_1 est la valeur de R pour $\Theta = 0,1$ et R_2 celle pour $\Theta = 0,6$, on a la série de valeurs suivantes pour les différents liquides étudiés : benzène 1,26 — toluène 1,33 — éthylbenzène 1,38 — bromobenzène 1,19 — chlorobenzène 1,14.

D'une part l'allongement de la molécule benzénique par l'introduction d'un radical aryle à moment électrique très faible, accroît la variation thermique de $\Delta\delta$, d'autre part, la substitution d'un halogène dans le noyau benzénique, diminue cette variation thermique d'autant plus que le moment électrique moléculaire résultant est plus grand (il est plus grand pour le chlorobenzène que pour le bromobenzène). De même au voisinage de la température ambiante, de 20° à 100°, on a des résultats très voisins pour le toluène et chlorure de benzyle ainsi que pour l'éthylbenzène et le chlorure de phényléthyle.

(1) BAUER, MAGAT et SURDIN. *Journ. de Phys.*, 7 (1936), 441.

CHAPITRE IV

Interprétation des résultats pour le benzène et ses dérivés.

Pour poursuivre la discussion de nos résultats, nous les rapprocherons de ceux obtenus par Chinchalkar ⁽¹⁾ dans ses mesures de la biréfringence magnétique de mélanges liquides. Cet auteur rapproche les écarts qu'il a constatés à la loi des mélanges, des résultats déjà connus à ce moment sur la variation thermique de la biréfringence magnétique. Nous rappellerons que Chinchalkar a mesuré pour diverses concentrations la biréfringence magnétique de liquides possédant une forte biréfringence : benzène, toluène, éthyl, chloro, bromo et nitrobenzène, ainsi que l'aniline et le sulfure de carbone, mélangés à des concentrations diverses avec des diluants à biréfringence magnétique nulle ou très faible, tétrachlorure de carbone ou cyclohexane.

Il résulte de ces mesures que la dilution augmente la biréfringence spécifique du benzène d'une manière très notable, et que cette augmentation devient de moins en moins importante pour les autres liquides dans l'ordre suivant : toluène, éthylbenzène, bromo, puis chlorobenzène. Enfin pour le nitrobenzène, la dilution provoque une diminution importante de la biréfringence spécifique, comme l'avaient déjà observé Cotton et Mouton ⁽²⁾ et comme nous-même l'avons confirmé

⁽¹⁾ CHINCHALKAR. *Ind. Journ. of Phys.*, **7** (1932), 491.

⁽²⁾ A. COTTON et H. MOUTON. *Ann. de Chim. et de Phys.*, **30** (1913), 321.

(voir ci-dessous nos mesures sur les mélanges nitrobenzène-hexane et nitrobenzène-tétrachlorure de carbone).

Bien que nos mesures modifient les résultats obtenus par Szivessy avec les chloro et bromobenzène, le rapprochement fait par Chinchalkar entre l'influence de la température et de la dilution n'en est pas moins bien confirmé par nos propres résultats. En effet, en l'absence de mesures sur la variation thermique pour le benzène, le toluène et l'éthylbenzène, Chinchalkar avait déjà pu remarquer que les résultats de Salceanu ⁽¹⁾ sur le naphthalène fondu et le méthyl-naphtalène faisaient prévoir que le benzène, le toluène et l'éthylbenzène auraient une anisotropie apparente croissante avec la température. C'est précisément ce que nous avons trouvé : cet accroissement est plus marqué pour le benzène, moins pour le toluène et moins encore pour l'éthylbenzène, exactement dans le même ordre que ce que l'on observe dans l'étude de ces liquides dilués dans des solvants à constante de Cotton-Mouton faible ou nulle.

De l'ensemble de ces remarques nous tirerons les conclusions suivantes : pour le benzène et ses dérivés les plus simples que nous avons étudiés, sauf le nitrobenzène dont la structure paraît plus complexe, on peut supposer que la rotation libre des molécules n'est pas possible dans l'état liquide. A la suite de Debye ⁽²⁾, en particulier, nous admettrons que cet empêchement est d'autant plus marqué que la température est plus basse. En appliquant la formule de Langevin, qui néglige les interactions moléculaires, on est conduit à conclure à une augmentation apparente de l'anisotropie des molécules du liquide lorsque la température s'élève, il nous semble préférable d'admettre que l'orientation, pour un même champ extérieur agissant, est d'autant moins contrariée par l'empêchement de rotation libre que la température

⁽¹⁾ SALCEANU. *C. R.*, **194** (1932), 863.

⁽²⁾ DEBYE. *Phys. Zeit.* **36** (1935), 100.

est plus élevée. On pourrait essayer de développer cette hypothèse quantitativement en introduisant une énergie potentielle supplémentaire de la molécule oscillant autour d'une position d'équilibre, mais il faudrait d'abord avoir des valeurs pour la biréfringence magnétique des vapeurs pour traiter la question comme on l'a fait pour la biréfringence électrique⁽¹⁾.

Il existe bien actuellement deux corps pour lesquels on a des valeurs de la biréfringence magnétique dans les deux états, liquide et gazeux, ce sont l'oxygène et l'azote⁽²⁾; il ne semble pas possible d'en profiter pour appliquer les idées précédentes. Le cas de l'oxygène, en effet, paraît très complexe et divers auteurs pensent qu'il contient en particulier une proportion variable de molécules doubles O_4 . Pour l'azote, la formule de Langevin conduit, pour le gaz comprimé à 100 kg. de pression à la température ordinaire, à une valeur de la biréfringence magnétique calculée à partir de sa valeur pour l'azote liquide à $78^{\circ},3$ K. un peu plus grande que la valeur expérimentale. Mais à cause de la faible valeur de la biréfringence mesurée sur le gaz comprimé ($0^{\circ},06$ seulement), on ne peut en tirer des conclusions précises.

Nous considérons le nitrobenzène comme un cas particulier à cause de sa constante diélectrique et de son moment électrique moléculaire anormalement grands. Sans faire intervenir une association moléculaire proprement dite (comme on la suppose généralement exister dans les alcools et les acides gras), il semble que dans le cas du nitrobenzène, les interactions des moments électriques moléculaires entre eux doivent être assez importants pour expliquer la diminution observée de l'anisotropie moléculaire apparente avec la température.

(1) R. GUILLIEN. *Ann. de Phys.*, [11], 8 (1937), 555.

(2) P. LAINÉ. *Loc. cit.* (p. 4 de la thèse) et B. TSAÏ. *C. R.*, 498 (1934), 1889.

CHAPITRE V

Mesures des variations thermiques de la biréfringence magnétique de liquides à propriétés anormales et de mélanges liquides (point critique de miscibilité).

Phénylsuccinate d'éthyle. — Nous avons étudié en collaboration avec MM. Lucas et Schwob le phénylsuccinate d'éthyle racémique. Ce corps avait été préparé par Mlle D. Biquard au laboratoire de Chimie de Mme Ramart-Lucas, à la Sorbonne, et le même produit déjà employé par MM. Lucas et Schwob pour des mesures de biréfringence électrique à diverses températures, et de biréfringence magnétique à la température ambiante, antérieurement à la réalisation de notre montage permettant les mesures à des températures variables. Leurs résultats ont été déjà publiés ailleurs ⁽¹⁾.

Nos mesures de variation thermique de la biréfringence magnétique montrent que le produit présente dans ce cas également des anomalies remarquables. La figure 9 ci-contre donne les rotations β (en degrés) notées à l'analyseur pour diverses températures avec les radiations vertes ($\lambda = 5461 \text{ \AA}$) et indigo ($\lambda = 4358 \text{ \AA}$) du mercure. La cuve utilisée pour ces mesures donnait, remplie de nitrobenzène, une rotation $\beta = 16^{\circ}91$ à l'analyseur, pour la raie verte ($\lambda = 5461 \text{ \AA}$), à une

(1) R. LUCAS et J. SCHWOB. *J. de Phys.*, [7], 4 (1933), 287.

température de 15°6. Ces résultats montrent une forte analogie pour la raie verte, avec ceux prévus par R. Lucas ⁽¹⁾, dans le cas d'un équilibre entre deux formes moléculaires ayant des biréfringences de même signe. De plus la valeur de la dispersion de biréfringence $\frac{\beta_{\text{indigo}}}{\beta_{\text{vert}}} = 1,09$ à 80° environ, qui est notablement inférieure au rapport de longueurs d'onde correspondantes $\frac{5461}{4358} = 1,25$, ne paraît pouvoir s'expliquer que par l'existence d'une forme moléculaire

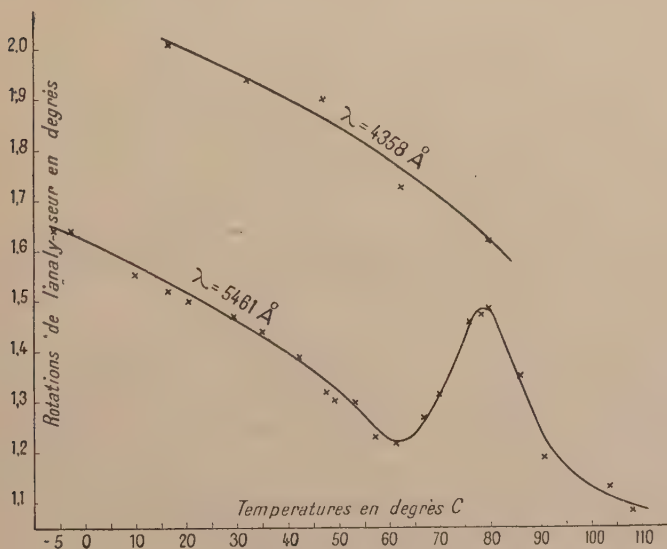


Fig. 9.

laire à biréfringence magnétique négative, coexistant avec une forme moléculaire (ou deux formes moléculaires) à biréfringence magnétique positive. L'ensemble des résultats ne semble donc être compatible qu'avec l'existence d'un équilibre entre trois formes moléculaires différentes (au

(1) R. LUCAS, *C. R.*, **196** (1933), 1657.

moins), dont l'une au moins aurait une biréfringence magnétique négative, c'est-à-dire de signe contraire à celle de la biréfringence résultante observée.

Cette hypothèse est identique à celle que les résultats de l'étude de l'effet Kerr pour le même corps avait déjà conduit à formuler. D'autre part, Mlle D. Biquard ⁽¹⁾ avait montré par l'observation des pouvoirs rotatoires naturels du phénylsuccinate de méthyle actif, que les changements d'activité observés n'étaient explicables que par l'hypothèse de l'existence simultanée d'au moins trois formes moléculaires différentes en équilibre.

Nous avons fait plus récemment de nouvelles mesures en collaboration avec M. Lucas sur un échantillon de phénylglutarate d'éthyle racémique préparé également par Mlle D. Biquard. Les biréfringences magnétiques de ce produit pour les radiations du mercure n'ont rien de remarquable dans le domaine de température de 15° à 100° que nous avons étudié.

A 20°, nous avons eu pour les trois radiations du mercure $\beta = 1^{\circ}36$ ($\lambda = 578$), $1^{\circ}45$ ($\lambda = 546$) et $1^{\circ}98$ ($\lambda = 436$) respectivement. Le tube utilisé pour ces mesures et rempli de nitrobenzène a donné dans les mêmes conditions $\beta = 15^{\circ}49$ pour $\lambda = 578$ et à la température de 17°8. Le coefficient de variation thermique a une valeur de 1/350 par degré environ, ce qui est normal et la dispersion $\frac{\beta(436)}{\beta(546)} = 1,37$ a une grandeur voisine de celle de la plupart des liquides.

Mélanges liquides et point critique de miscibilité. — Nous avons aussi fait une série de mesures sur des solutions de nitrobenzène dans le tétrachlorure de carbone et dans l'hexane

(²) Mlle D. BIQUARD, *Ann. de Chim.* [10], **20** (1933), 175.

du pétrole et ensuite sur le mélange sulfure de carbone-alcool éthylique à point critique de miscibilité.

Les anomalies dans les valeurs de la biréfringence magnétique pour les mélanges de nitrobenzène avec du tétrachlorure de carbone et d'autres diluants à biréfringence magnétique faible ou nulle ont été déjà observées par Cotton et Mouton ⁽¹⁾, ensuite par Szivessy et Richartz ⁽²⁾, enfin par Chinchalkar ⁽³⁾. La biréfringence spécifique du nitrobenzène est toujours notablement diminuée en solutions, la diminution atteint 50 o/o pour les concentrations faibles (25 o/o ou moins) en nitrobenzène. Nos résultats expérimentaux ont déjà été résumés dans une note ⁽⁴⁾ publiée en collaboration avec A. Piekara avec lequel nous avons fait ces mesures. A la suite de divergences de vues quant à l'interprétation des résultats, Piekara a publié seul ⁽⁵⁾ un article où il a développé son point de vue personnel sur la question. Les produits employés ont été du nitrobenzène pur Poulenc, redistillé sous pression réduite, du tétrachlorure de carbone « pour analyse » de Poulenc et de l'hexane « du pétrole » de la même provenance.

Ce dernier produit a été signalé par Piekara comme contenant du méthylpentane et du méthyleyclopentane comme impuretés. Ceci ne nous paraît pas prouvé. Un examen de l'hexane que nous avons employé a été très aimablement fait par M. Andant, assistant au laboratoire de Recherches Physiques à la Sorbonne. Les mesures d'absorption dans l'ultra-violet ont montré que le produit était très sensiblement exempt de carbures benzéniques et des clichés d'effet

(1) A. COTTON et H. MOUTON. *Ann. de Ch. et de Phys.*, **30** (1913), 321.

(2) SZIVESSY et M. RICHARTZ. *Ann. de Phys.*, **86** (1928), 393.

(3) S. W. CHINCHALKAR. *Ind. Journ. of Phys.*, **7** (1932), 491.

(4) A. GOLDET et A. PIEKARA. *C. R.*, **198** (1934), 72.

(5) A. PIEKARA. *J. de Phys.* [7], **5** (1934), 541.

Raman ont confirmé ce résultat, sans permettre toutefois de préciser l'existence d'isomères saturés dans le produit.

Toutes les mesures de biréfringence magnétique, ont été faites avec la radiation jaune ($\lambda = 578 \text{ m}\mu$) du mercure. Nous avons examiné trois solutions dans le tétrachlorure de carbone et quatre solutions dans l'hexane. Les concentrations C en poids ont été choisies de telle sorte que trois des solutions dans l'hexane aient les mêmes concentrations volumétriques δ à quelques millièmes près que les trois solutions dans le tétrachlorure de carbone. Enfin, l'une des solutions dans l'hexane présentait un point critique de miscibilité à la température de $15^{\circ},5$ de quelques degrés plus basse que celles obtenues par Maman ⁽¹⁾ pour l'hexane normal et ses isomères ; ceci permettrait peut-être de supposer que nous avons employé un produit contenant comme impureté des carbures cycliques saturés, dont les T. C. S. sont plus basses que celles des produits acycliques correspondants.

Les courbes ci-contre (fig. 10), représentent les variations des rapports b des biréfringences des différents mélanges à celle du nitrobenzène pur à 20° pour la même longueur d'onde ($\lambda = 578 \text{ m}\mu$) multipliés par 100.

Les mélanges de nitrobenzène et de tétrachlorure de carbone avaient déjà fait l'objet de mesures de la part de Cotton et Mouton ⁽²⁾ et de Chinchalkar ⁽³⁾, nos résultats sont en bon accord avec les leurs. Nos mesures confirment bien la grande diminution de la biréfringence spécifique que ces auteurs avaient observée pour le nitrobenzène en solution diluée.

On remarque immédiatement sur les courbes (fig. 10), que celle correspondant au mélange critique se relève beaucoup plus vite en approchant du point critique que les autres. Le

⁽¹⁾ A. MAMAN. *Thèse Paris* (1935).

⁽²⁾ COTTON et MOUTON. *Ann. de Chim. et de Phys.*, **30** (1913), 321.

⁽³⁾ CHINCHALKAR. *Ind. Journ. of Phys.*, **7** (1932), 491.

coefficient de variation thermique de la biréfringence magnétique dépasse dans cette région pour ce mélange, celui du nitrobenzène pur, qui était le plus grand que l'on connaissait

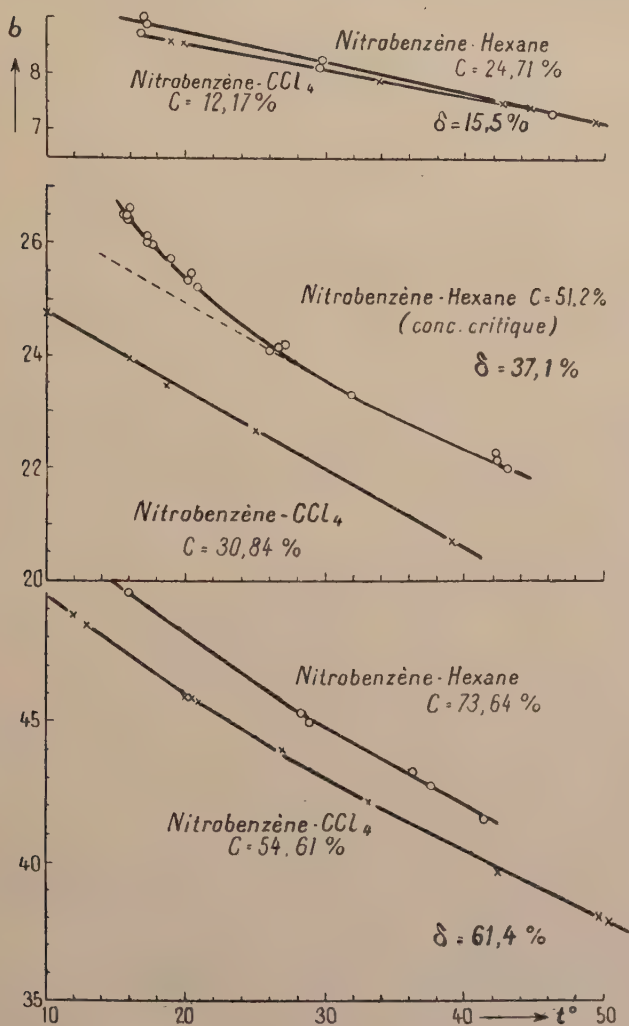


Fig. 10.

jusque-là, pour un liquide diamagnétique, en exceptant toutefois, le phénylsuccinate d'éthyle au voisinage des anomalies que nous avons signalées plus haut et le cas très particulier du parazoxyanisol au voisinage de son point de transformation en liquide anisotrope ⁽¹⁾.

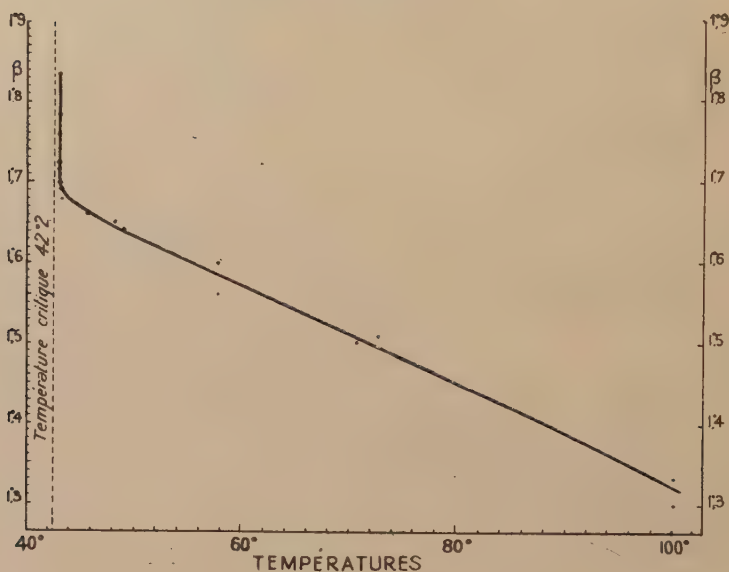


Fig. 11.

Un autre mélange à point critique de miscibilité se prêtait bien à ce genre de mesure, c'est le mélange sulfure de carbone-alcool méthylique. La biréfringence magnétique du sulfure de carbone est importante, environ 20 o/o de celle du nitrobenzène, alors que celle de l'alcool méthylique est négligeable. Une difficulté subsistait, c'est que les mesures doivent se faire à des températures supérieures à celle de la T. C. S. qui est de 40° environ, et pour disposer d'un inter-

(1) J. ZADOC-KAHN EISENMANN. *Ann. de Phys.* [11], 7 (1936), 455.

valle de température suffisant, il faut opérer au-dessus de $46^{\circ},3$, température d'ébullition du sulfure de carbone sous la pression atmosphérique. Grâce aux tubes polarimétriques scellés décrits ci-dessus (p. 15), nous avons pu monter sans difficultés jusqu'à 100° , température à laquelle le sulfure de carbone a une pression de vapeur saturante de plus de quatre atmosphères. De plus en opérant avec de tels tubes scellés, nous avons l'assurance que le mélange conservait une composition bien fixe, malgré la très grande volatilité du sulfure de carbone.

Les résultats sont représentés par la courbe ci-contre (fig. 11), qui donne les biréfringences mesurées (angles β lus à l'analyseur) en fonction de la température t . On avait dans les mêmes conditions $\beta = 2^{\circ},38$ pour le sulfure de carbone pur à la température de 20° avec $\lambda = 546 \text{ m}\mu$.

La variation brusque de la biréfringence qui augmente très rapidement au voisinage de la T. C. S. est encore beaucoup plus marquée que pour le mélange nitrobenzène-hexane que nous avons étudié précédemment.

CHAPITRE VI

Mesures de biréfringence électrique.

Après les résultats obtenus pour la biréfringence magnétique de mélanges présentant un point critique de miscibilité, nous avons réalisé un montage pour étudier le phénomène correspondant pour la biréfringence électrique.

La trop grande conductibilité de l'alcool a rendu impossibles les mesures avec le mélange sulfure de carbone-alcool méthylique et c'est seulement un mélange nitrobenzène-heptane que nous avons pu soumettre à l'action du champ électrique. Il est difficile de se procurer de l'hexane pur, et l'hexane de synthèse est très coûteux. La Société Prolabo nous a fourni des échantillons dits « Hexane du pétrole » de pureté très variable. Ces produits sont obtenus à partir d'essences de pétrole naturelles convenablement traitées. Nous n'avons eu qu'une fois un produit ne présentant pas les bandes d'absorption du benzène dans l'ultra-violet, tous les autres nous les ont données d'une manière très marquée. C'est avec le premier produit très pur que nous avons fait nos mesures de biréfringence magnétique, mais il ne nous en restait pas assez pour entreprendre une nouvelle série de mesures. Nous avons utilisé à sa place, de l'heptane normal d'origine américaine extrait d'une essence de pin. Ce produit nous a été confié par M. Bonnier, de l'Office national des Combustibles Liquides, que nous sommes heureux de remercier ici.

Les mesures d'absorption dans l'ultra-violet et les clichés d'effet Raman ont été faits par M. Andant, assistant au labo-

ratoire des Recherches Physiques à la Sorbonne, à qui nous adressons tous nos remerciements pour les critères de pureté de ces produits qu'il nous a permis d'obtenir. Nous avons pu nous assurer ainsi que cet heptane était exempt de carbures benzéniques et éthyléniques, sinon d'isomères saturés.

Le montage utilisé pour la biréfringence électrique comprenait les mêmes éléments optiques que pour les mesures magnéto-optiques, sauf que le monochromateur à prisme de liquide était remplacé par un monochromateur à prisme en verre, modèle de Bruhat, construit par Jobin et Yvon. L'ensemble du montage était placé sur un banc d'optique des mêmes constructeurs qui nous a été très aimablement prêté par le Service technique de l'Aéronautique.

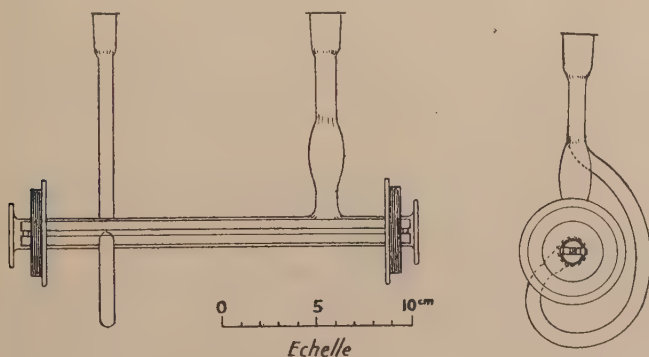


Fig. 12.

Le condensateur de Kerr avait des armatures en forme de demi-cylindres de 8 mm. de largeur et 18 cm. de long maintenus à un écartement de 3 mm. par deux cales en Pyrex. Le tout était placé dans un tube lui aussi en Pyrex (fig. 12). Les deux tubulures, qui servent au remplissage et au passage des conducteurs amenant la tension aux armatures du condensateur, ont la disposition proposée par Lucas et Schwob ⁽¹⁾.

(¹) R. LUCAS et J. SCHWOB. *J. de Phys.* [7], 4 (1933), 287.

Le système thermostatique est analogue à celui qui avait été utilisé pour nos mesures de biréfringence magnétique, sauf que la cuve ne porte bien entendu pas de logements latéraux pour les pièces polaires. Pour fixer des couronnes de laiton sur le tube en Pyrex, nous avons employé un procédé de soudure. Un fil de laiton de 5/10 de millimètre est enroulé sur le tube, cet enroulement est ensuite revêtu de soudure et sur l'armature métallique ainsi formée qui adhère fortement au verre, par refroidissement, la rondelle de laiton est enfin soudée à son tour. Le procédé est d'une application assez délicate, le Pyrex ne casse pas au moment de la soudure, mais nous avons eu des accidents dans les quelques jours suivants, lorsque les pièces avaient été chauffées sans précaution.

Nous avons fait d'abord des essais avec des armatures de condensateur en laiton existant au laboratoire qui avaient servi à Cotton et Mouton pour leurs mesures, et que nous avons fait chromer. L'action combinée du nitrobenzène et de la tension détruit la pellicule de chrome assez rapidement. Les mesures définitives ont été faites avec des pièces en acier inoxydable Poldi type « AKV Extra » qui nous ont donné toute satisfaction.

Les amenées de courant étaient en fil de laiton étamé et fixées aux armatures par de petites vis. La tension continue employée pour les mesures était fournie par un groupe moteur dynamo Ragonot pouvant fournir 4 000 volts avec deux circuits de 2 000 volts chacun en série. Nous avons employé un seul circuit ou les deux en parallèles pour maintenir la tension de 1 500 volts adoptée pour les mesures.

Comme nous n'avions l'intention que de faire des mesures relatives, nous n'avons pas cherché à mesurer la tension en valeur absolue avec précision. Pour nous assurer de la constance de la tension appliquée, nous avons employé un voltmètre à cadre étalonné jusqu'à 600 volts et ayant une résistance de 88 000 ohms pour cette sensibilité. Nous

avons mis en série avec le voltmètre un ensemble de résistances convenablement isolées sur une planchette de bakélite et égales au total à 792 000 ohms. Nous avons ainsi un appareil à cadre mesurant jusqu'à 6 000 volts, ou 3 000 volts en prenant la sensibilité 300 volts sur l'appareil original et ajoutant seulement 396 000 ohms. Le réglage de la tension se faisait en agissant sur l'excitation de la dynamo. Le courant d'excitation de 200 milliampères environ était fourni par une batterie d'accumulateurs de 75 A. H. Dans ces conditions il était très facile de maintenir la tension constante à 2 ou 3 0/00 près. La précision des mesures n'est alors limitée que par celle des pointés optiques, comme pour les mesures de biréfringence magnétique. Le montage était complété par un microampèremètre monté en série avec le condensateur de Kerr.

Comme d'autres auteurs, et tout d'abord Lemoine l'ont déjà signalé, la résistance croît avec le temps lorsque l'appareil est sous tension pour prendre finalement une valeur stable. Sous 1 500 volts le débit du condensateur de Kerr ne dépassait pas 15 à 20 microampères.

La température était mesurée avec un thermomètre au 1/10 de degré plongeant dans le liquide à travers l'un des deux ajutages pratiqués pour laisser passer les amenées de courant. Les mesures les plus voisines de la T. C. S. ont été rendues difficiles par la forte diffusion du liquide dans cette région de températures. Nous avons dû opérer avec des angles de pénombre au Lippich de l'analyseur allant jusqu'à 10° au lieu des angles de 1 à 2° qui étaient généralement convenables.

L'ensemble des résultats expérimentaux est représenté par la courbe ci-contre (fig. 13). Les biréfringences β mesurées en rotation angulaires de l'analyseur sont portées en ordonnées, et les températures t correspondantes en abscisses. Les mesures ont été faites avec la raie jaune ($\lambda = 578 \text{ m}\mu$) du mercure, pour laquelle au voisinage de la T. C. S. la diffu-

sion est nettement moindre que pour la raie verte ($\lambda = 546 \text{ m}\mu$) et les pointés par suite plus aisés. Nous devons signaler que le phénomène a été étudié à peu près simultanément par Kozłowski ⁽¹⁾, qui a publié des résultats relatifs à un mélange nitrobenzène-hexane en excellent accord avec nos propres mesures, déjà sommairement rapportées ailleurs précédemment ⁽²⁾.

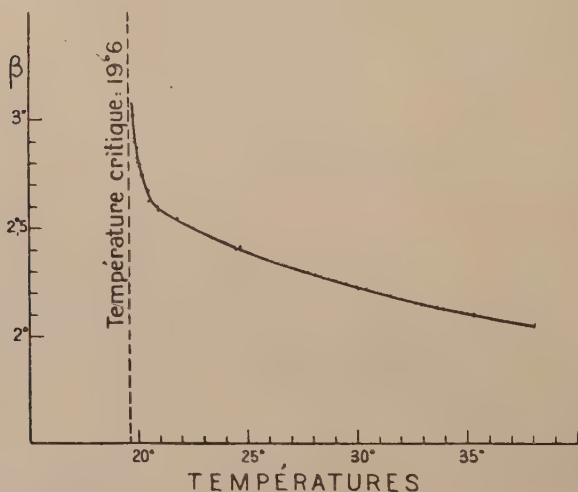


Fig. 13.

L'allure hyperbolique de la courbe lorsque la température s'abaisse au voisinage de la T. C. S. est remarquable, le phénomène est beaucoup plus accentué que pour le mélange nitrobenzène-hexane en biréfringence magnétique, et plus voisin de ce que nous avons trouvé dans le champ magnétique pour le mélange sulfure de carbone-alcool méthylique.

Une explication théorique satisfaisante de ce que nous avons observé au voisinage des points critiques de miscibilité, tant pour la biréfringence magnétique que pour l'effet

⁽¹⁾ L. KOZŁOWSKI. *Bull. Int. Acad. Polon. (A.)*, (1936), 575.

⁽²⁾ A. GOLDET. *C. R.*, **203** (1936), 716.

Kerr ne nous paraît pas actuellement aisée à formuler. A la suite des premières mesures que nous avons faites en collaboration avec A. Piekara, celui-ci a passé en revue ⁽¹⁾ les diverses idées que l'on peut proposer pour expliquer le phénomène : action d'un champ moléculaire dont le carré moyen dû aux fluctuations deviendrait notable, variation dans l'association moléculaire, formation d'agrégats sur lesquels l'agitation thermique agirait moins que sur des molécules isolées. Aucune de ces hypothèses ne nous paraît permettre de développer des conclusions satisfaisantes. Le fait que nous avons observé le phénomène sur le sulfure de carbone semble en particulier devoir exclure l'influence de l'association moléculaire.

Mesures sur le paraazoxyanisol. — Nous avons profité du montage pour vérifier le résultat annoncé par Mme J. Zadoc-Kahn Eisenmann ⁽²⁾ sur le signe de la biréfringence électrique du paraazoxyanisol ; ce signe est important pour connaître la position du moment électrique moléculaire par rapport à l'axe d'allongement de la molécule.

Nous avons fait des mesures avec une solution benzénique chaude et nous avons observé également une biréfringence électrique positive ; les mesures sont difficiles à cause de la grande fragilité du produit, nous nous proposons de les reprendre pour étudier la variation de biréfringence avec la concentration et le champ.

Les valeurs que nous avons obtenues pour la biréfringence d'une solution de 20 g. de paraazoxyanisol dans 100 g. de solution à une température de 63°, étaient cinq à six fois plus fortes que celle pour le benzène à la température de 18° environ. Cette valeur est en accord satisfaisant avec celles obtenues par Mme Zadoc-Kahn Eisenmann, qui étaient de quelques dixièmes de celle du sulfure de carbone à la température ambiante.

⁽¹⁾ A. PIEKARA. *J. de Phys.* [7], 5 (1934), 541.

⁽²⁾ J. ZADOC-KAHN EISENMAN. *Ann. de Phys.* [7], 6 (1936), 455.

CHAPITRE VII

Mesure de la biréfringence magnétique de divers liquides à la température ambiante et de quelques gaz liquéfiés.

En dehors des mesures des variations thermiques de la biréfringence magnétique rapportées dans les pages précédentes, nous avons fait des observations, à la température ambiante, sur divers liquides que nous avons à notre disposition et qui n'avaient pas encore été examinés.

Nous avons groupé dans le tableau ci-dessous les résultats relatifs à une série de liquides préparés par la Société Organico qui avait bien voulu envoyer à M. Cotton ces échantillons au moment où il recherchait des liquides convenant à la construction du spectrographe à prisme liquide de Bellevue. L'allylbenzène toutefois, provenait de la collection de produits du laboratoire de chimie de l'Ecole normale supérieure. Le dioxane enfin était un échantillon provenant de Schuchardt. Les mesures ont été faites pour les trois radiations de l'arc au mercure $\lambda = 578, 546$ et 436 mm. à la température ambiante t notée avec un thermomètre au $1/5$ de degré plongeant dans le tube.

Les valeurs de b ont été obtenues en multipliant par 100 le rapport de la biréfringence du liquide étudié à celle du nitrobenzène pour la raie 578 à la même température, la biréfringence du nitrobenzène a été calculée à partir de la valeur observée pour une température voisine de t en se servant du coefficient de variation de $1/144$ par degré déduit de nos mesures et égal à celui obtenu précédemment par Cotton et Mouton (aux environs de 20°),

	t	b	λ
Salicylate de méthyle	17°4	53,0	578
$C^6H^4(OH)_1(CO^2CH^3)_2$	17°2	56,4	546
■	16°4	77,3	436
Salicylate d'isobutyle	19°5	40,3	578
$C^6H^4(OH)_1CO^2C^4H^3_2$	19°4	43,0	546
	19°4	59,2	436
Salicylate de benzyle	17°5	48,9	578
$C^6H^4(OH)_1(CO^2C^6H^5)_2$	»	52,3	546
	»	70,3	436
Undécilénate de benzyle ⁽¹⁾	17°0	23,6	578
	17°5	25,7	546
	17°7	34,3	436
Cinnamate de butyle	16°2	45,5	578
$C^6H^5-CH=CH-C^4H^3$	16°5	49,5	546
	16°4	70,4	436
Phtalate d'éthyle	18°0	21,3	578
$C^6H^5(CO^2C^2H^5)_1(CO^2C^2H^5)_2$	»	22,6	546
	»	30,8	436
Benzoate de butyle	21°2	32,2	578
$C^6H^5-CO^2C^4H^3$	21°3	33,9	546
	21°2	45,0	436
Méthylparacrésol	15°2	25,1	578
$C^6H^5(CH^3)_1(OCH^3)_4$	14°5	27,5	546
	14°6	35,0	436
Allylbenzène	18°4	22,2	578
$C^6H^5-CH^2=CH-CH^2$	18°2	23,75	546
	18°3	32,0	436
Dioxane $CH^2 \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} CH^2$	23°	—0,8	546

(¹) Nous n'avons pas pu obtenir de précision sur la position de la double liaison le long de la chaîne carbonée à cause de migration possible de celle-ci lors de l'éthérification de l'acide.

Nous compléterons les résultats précédents par les mesures d'indices groupées dans le tableau ci-dessous. Ces mesures ont été faites sur les mêmes échantillons, avec un réfractomètre de Pulfrich par T. D. Gheorghiu, chef de travaux à la Faculté des Sciences de Bucarest, aux températures t indiquées dans la dernière colonne et pour les trois radiations C ($\lambda = 656 \text{ m}\mu$), D ($\lambda = 589 \text{ m}\mu$) et F ($\lambda = 486 \text{ m}\mu$).

	$\overline{n_C}$	$\overline{n_D}$	$\overline{n_F}$	$\overline{}$
Salicylate de méthyle	1,53434	1,54031	1,55667	12°
	1,53211	1,53800	1,55427	17°5
	1,52932	1,53528	1,55127	24°
Salicylate d'isobutyle	1,50634	1,51131	1,52481	12°5
	1,50084	1,50594	1,51903	27°
Salicylate de benzyle	1,57732	1,58360	1,60085	12°5
	1,57163	1,57806	1,59505	27°2
Undécylénate de benzyle	1,50060	1,50429	1,51374	14°1
	1,49640	1,50000	1,50933	25°5
Cinnamate de butyle	1,53879	1,53996	1,55835	26°
	1,53334	1,53996	1,55835	26°
Phtalate d'éthyle	1,49983	1,50406	1,51476	12°5
	1,49540	1,49956	1,51011	25°5
Benzoate de butyle	1,49473	1,49891	1,50972	12°5
	1,48992	1,49399	1,50465	25°25
Méthylparacrésol	1,51035	1,51507	1,52745	12°5
	1,50514	1,50976	1,52194	25°

Au sujet de ces résultats on peut faire diverses remarques. Le benzoate de butyle a une biréfringence très voisine du benzoate de propyle mesuré par Cotton et Mouton ⁽¹⁾ qui avaient trouvé $b = 33$ pour $\lambda = 578$. Le cinnamate de butyle a été étudié par M. A. Haque ⁽²⁾ qui a donné une valeur de

⁽¹⁾ A. COTTON et H. MOUTON. *Ann. de Chim. et de Phys.* [8], **28**, (1913), 209.

⁽²⁾ M. A. HAQUE. *Thèse Paris* (1930).

quelques pour cent supérieure ($b = 48,7$ à 16° pour $\lambda = 578$). L'allylbenzène a une biréfringence voisine de celle de son homologue saturé, le propylbenzène mesuré par Cotton et Mouton ⁽¹⁾ et par Schérer ⁽²⁾ mais un peu supérieure ; l'accroissement de la biréfringence dû à la substitution éthylénique avait déjà été observé par Cotton et Mouton sur le cinnamène. De plus, la valeur élevée de la biréfringence du salol (salicylate de phényle) surfondu ($b = 60$) mesurée par les mêmes auteurs pouvait faire prévoir les valeurs élevées que nous avons trouvées pour d'autres éthers de l'acide salicylique. Le dioxane enfin a une biréfringence négative et faible analogue à celle des carbures cyclohexaniques étudiés par Schérer ⁽³⁾.

Lors de nos mesures à -80° avec l'appareil de M. Lainé, nous avons étudié, également, l'hydrogène sulfuré liquide, l'alcool éthylique et récemment, en collaboration avec M. Vodar, l'oxyde de carbone liquéfié dans l'azote liquide.

Nous avons préparé l'hydrogène sulfuré à partir du sulfure de fer et de l'acide chlorhydrique, le gaz a été lavé à l'eau et séché sur P_2O_5 ; nous avons distillé le gaz liquéfié dans le mélange acétone-neige carbonique, et soumis le produit, solidifié dans l'azote liquide, à l'action prolongée du vide pour extraire les gaz, en particulier l'hydrogène éventuellement dissous. Nous avons trouvé $b = 1$ pour $\lambda = 546$, le signe étant le même que pour l'eau et le sulfure de carbone.

Pour l'alcool éthylique nous avons obtenu $b = 1,2$ pour $\lambda = 546$, soit quatre fois la valeur trouvée par M. A. Haque ⁽³⁾ à la température ambiante. On ne peut pas obtenir de valeurs précises de ces biréfringences qui sont très petites, l'angle β mesuré étant de quelques centièmes de degré seulement ; toutefois l'augmentation de la biréfringence magnétique de

(1) A. COTTON et H. MOUTON, *loc. cit.*, (page précédente).

(2) M. SCHÉRER. *Thèse Paris* (1934).

(3) M. A. HAQUE. *Thèse Paris* (1930).

l'alcool éthylique entre l'ambiante et -80° paraît anormalement grande et probablement en liaison avec l'importance du moment électrique de la molécule et éventuellement les associations ou autres anomalies de structure de l'alcool à basse température.

M. Vodar, qui fait des mesures d'absorption au Laboratoire de M. le professeur Fabry avait mis au point pour ses recherches un appareil pour la production de CO pur. Nous en avons profité pour mesurer la biréfringence magnétique de ce corps à l'état liquide à la température de l'azote bouillant sous la pression atmosphérique (-195°). Nous avons trouvé une biréfringence négative et faible $C = -0,12 \times 10^{-12}$ pour $\lambda = 546$, à peu près identique, à celle de l'azote liquide mesurée par M. Lainé ⁽¹⁾. Pour la dispersion nous avons obtenu $\frac{C_{546}}{C_{578}} = 1,06$.

Enfin nous avons également pu, au moyen d'un tube supportant la pression, préparé par M. Bizette d'un modèle décrit plus haut à propos de nos mesures sur les liquides au-dessus de leur température d'ébullition, constater que le gaz ammoniac liquéfié à la température ordinaire ne présente pas de biréfringence magnétique mesurable. Nous avons regretté ce fait parce que nous espérions faire sur ce corps des mesures en nous approchant du point critique. On pourra peut-être toutefois profiter de cette absence de biréfringence magnétique sensible de l'ammoniac liquéfié pour l'employer comme solvant.

Nous signalerons enfin pour terminer que notre montage a permis à M. Haenny d'étudier la variation de la biréfringence magnétique de sels de terres rares ; nous avons collaboré avec lui pour ces mesures qui ont été rapportées ailleurs ⁽²⁾.

⁽¹⁾ M. LAINÉ. *Bir. mag. de l'oxygène liq.*, etc. Paris (Hermann, édit.).

⁽²⁾ CH. HAENNY. *Ann. de Phys.* [11], 7 (1937), 230.

Divers autres chercheurs et nous-mêmes avons mesuré la biréfringence magnétique de sels paramagnétiques autres que ceux de terres rares : sels de nickel, de cobalt, de cuivre, etc. Les biréfringences ont toujours été très faibles, comparables à celle de l'eau et des autres substances à faible biréfringence, soit quelques millièmes de la biréfringence du nitrobenzène dans les mêmes conditions. Toutefois une solution saturée de nitrate d'urane nous a donné une biréfringence un peu plus grande : nous avons trouvé $b = 1,5$ environ, pour $\lambda = 546$ mm.

CHAPITRE VIII

Appareil pour la mesure des indices.

Pour comparer nos résultats en biréfringence magnétique avec ceux que prévoit la théorie de l'orientation moléculaire, nous avons eu besoin de connaître les indices de réfraction pour un certain nombre de corps à des températures très différentes de la température ambiante.

Nous avons exposé au chapitre III, comment, en l'absence de mesures d'indices faites dans ces conditions, nous avons calculé les indices dont nous avons besoin, soit en extrapolant à partir des mesures faites à des températures peu différentes de la température ambiante, soit en calculant au moyen de la relation de Lorentz-Lorenz et de valeurs déjà connues de la densité.

Dans sa thèse sur la biréfringence électrique de quelques gaz liquéfiés, R. Guillien s'était heurté à des difficultés analogues. Nous avons fait construire en collaboration avec lui, un réfractomètre susceptible de nous fournir les indices dont nous avons besoin, et d'étendre ces mesures aux basses températures, pour lesquelles les résultats sont encore peu nombreux.

L'appareil est du même principe que ceux qui avaient été déjà employés auparavant par Liveing et Dewar ⁽¹⁾ et par Augustin ⁽²⁾. Ce principe a été proposé simultanément, sem-

⁽¹⁾ LIVEING et DEWAR. *Phil. Mag.*, **36** (1893), 328 et **40** (1895), 268.

⁽²⁾ AUGUSTIN. *Ann. der Phys.*, **46** (1915), 419.

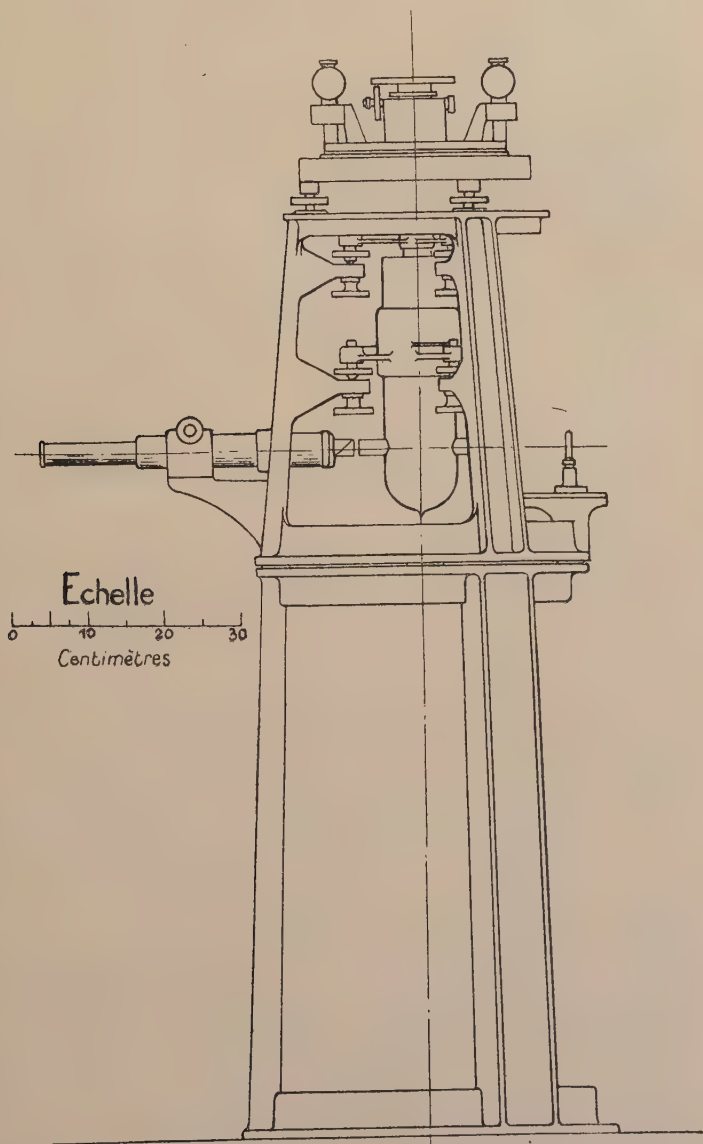


Fig. 14.

ble-t-il, par Wiedemann ⁽¹⁾ et par Terquem et Trannin ⁽²⁾: il consiste à observer la limite de réflexion totale de la lumière sur une lame d'air comprise entre deux galets de verre plan parallèles collés avec interposition d'une cale en papier percée d'un large trou au centre pour laisser passer le faisceau lumineux. L'ensemble est plongé dans le liquide à étudier et l'on observe la limite de réflexion totale avec une lunette mise au point sur l'infini. La lame est fixée à l'axe d'un cercle gradué qui permet de repérer son azimut. Si 2α est l'angle des azimuts correspondant aux deux réflexions totales sur une même face de la lame d'air, l'indice n du milieu où est plongée la lame est donné par la relation $n = \frac{1}{\sin \alpha}$ où l'indice de réfraction des galets de verre n'intervient pas.

Description de l'appareil. — Le réfractomètre que nous avons réalisé est représenté sur la figure 14 ci-dessus. L'élément essentiel est un grand cercle azimutal fabriqué par la maison Chasselon, et dérivé du modèle de ceux construits pour les grands théodolites du Service géographique de l'Armée. Ce cercle comporte un limbe mobile de 22 cm. de diamètre, gradué en cinquièmes de grade. Les lectures se font au moyen de deux microscopes à oculaires micrométriques, calés à 200 grades l'un de l'autre. Un tarage préliminaire réalisé une fois pour toutes par le constructeur fait qu'un tour des vis micrométriques des oculaires correspond exactement à $0^{\circ},1$ lu sur le limbe, les tambours des vis sont gradués en 100 parties égales et l'on peut en appréciant le quart de division mesurer un azimut à $0^{\circ},0002$ près.

Le champ de ces microscopes est trop petit pour permettre de voir la chiffraison du cercle. Pour lire les grades et les décigrades, un viseur supplémentaire à faible grossissement est disposé à côté de l'un des deux microscopes.

⁽¹⁾ WIEDEMANN. *Arch. de Genève* (1874), 340. *Pog. Ann.*, 158, (1876), 375.

⁽²⁾ TERQUEM et TRANNIN. *C. R.*, 78 (1874), 1843. *J. de Phys.* [1], 4 (1875), 232.

Afin de pouvoir profiter de toute la précision que permet d'atteindre ce cercle gradué dans la mesure des angles, il nous a fallu réaliser un support très rigide. Il est en fonte et d'une seule pièce, solidement nervurée ; il porte des bossages où viennent se poser deux trépieds en aluminium, portant l'un le récipient à faces parallèles contenant le liquide à étudier, et l'autre un vase Dewar, ayant quatre fenêtres plan parallèles soudées en face les unes des autres pour permettre de faire des pointés corrects. Ces trépieds peuvent être montés et démontés sans toucher au cercle et à la lunette. Celle-ci a un objectif de 37 cm. de distance focale et un oculaire micrométrique, permettant de pointer en se servant soit d'une croisée de fils, soit de deux fils réticulaires parallèles selon la méthode d'observation que l'on adoptera. Une lentille que l'on voit aussi sur la figure, forme un faisceau quasi parallèle servant à éclairer la lame d'air.

On dispose de tous les réglages nécessaires pour pouvoir centrer les diverses pièces et amener le plan de la lame à passer par l'axe de rotation du cercle et la centrer convenablement.

Précision des mesures. — Pour apprécier la précision que l'on peut espérer obtenir dans les mesures, on voit que de $n = \frac{1}{\sin \alpha}$ l'on tire $\frac{dn}{n} = \frac{d\alpha}{\operatorname{tg} \alpha}$; or $\operatorname{tg} \alpha$ est en général assez voisin de 1 pour les liquides habituels (pour $n = 1,8$ $\operatorname{tg} \alpha = 0,67$ et pour $n = 1,5$ $\operatorname{tg} \alpha = 1,21$ environ) ; on peut donc pour un calcul d'erreur négliger le facteur $\frac{1}{\operatorname{tg} \alpha}$ ou $\operatorname{tg} \alpha$ sans changer d'une manière appréciable les résultats.

Le cercle que nous employons permet de faire des pointés où l'erreur sur α est de l'ordre de 2×10^{-4} grade $= 3 \times 10^{-6}$ radians. Il faut chercher si le phénomène optique observé permet d'atteindre une telle précision.

Si l'on prend la précaution de réaliser des lames d'air d'épaisseur bien constante, à la limite de réflexion totale, on observe un système de franges localisées à l'infini, c'est-à-dire

précisément dans le plan de visée de la lunette d'observation. Pour obtenir des lames d'air convenables, donnant un beau système de franges, nous prenons la précaution de serrer les galets entre les doigts, pendant que sèche la colle qui les joint, tout en observant les franges localisées {obtenues par interférence dans la lame d'air au moyen d'une source monochromatique large et en appuyant convenablement de façon à obtenir les franges les plus larges possibles. Le papier servant à faire cale d'épaisseur est un papier spécialement fabriqué pour la construction des condensateurs et bien calibré. On obtient ainsi des galets où les franges localisées sur la lame sont distantes de plusieurs millimètres, ce qui correspond à une variation d'épaisseur de l'ordre du micron sur toute la surface des galets de 16 mm. de diamètre qui forment la lame d'air.



Fig. 15.

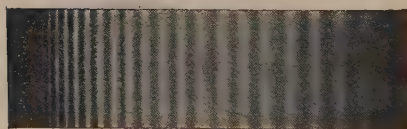


Fig. 16.

Pour l'étude des lames d'air très minces de moins de 10 μ d'épaisseur, nous avons pu réaliser de la même manière un collage sans interposition de cale en papier, mais l'obtention dans ces conditions d'une lame d'épaisseur uniforme est assez délicate.

Le système de franges que l'on observe alors est connu depuis longtemps sous le nom de franges de Herschel ⁽¹⁾. Celui-ci les découvrit en observant la lame d'air comprise entre deux prismes à réflexion totale appliqués l'un contre l'autre par leur face hypoténuse. Les figures 15 et 16 ci-contre reproduit deux photographies de ces franges obtenues à l'aide d'un appareil photographique à très long foyer ($f = 1.200$ cm.) avec la lumière de l'arc à mercure filtrée pour obtenir la raie indigo ($\lambda = 435$ m μ). On peut calculer que les lames d'air avaient dans ce cas environ 20 μ d'épaisseur pour la figure 15 et 5 μ pour la figure 16.

Dans un réfractomètre pour l'ultra-violet à prisme en spath que G. Bruhat a fait construire, le même phénomène se présente à cela près que la lame d'air est remplacée dans ce cas par une lame du liquide à étudier, mais le développement du calcul des franges est identique à celui qu'il a publié ⁽²⁾.

Reprenons les mêmes notations que lui, soit e l'épaisseur de la lame d'air, i l'angle d'incidence d'un rayon et r l'angle de réfraction et aussi par suite de réflexion sur les faces de la lame d'air, enfin λ la longueur d'onde de la lumière monochromatique employée, on a des franges brillantes pour des angles r tels que $\cos r = \frac{k\lambda}{2e}$, k étant un entier quelconque. Calculons l'écart angulaire ε entre le faisceau correspondant à la première frange brillante et la limite théorique de réflexion totale, soit donc $i = \alpha - \varepsilon$; on peut écrire :

$$\sin i = \sin(\alpha - \varepsilon) = \sin \alpha - \varepsilon \cos \alpha = \frac{\sin r}{n} = \sin r \times \sin \alpha$$

d'où :

$$\sin r = 1 - \frac{\varepsilon}{\operatorname{tg} \alpha} \quad \text{et} \quad \cos r = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{\operatorname{tg} \alpha}}$$

⁽¹⁾ HERSCHEL. *Phil. Mag.* (1809).

⁽²⁾ G. BRUHAT. *Bull. de l'Union des Phys.*, 28^e année, (1934), 449.

et pour la première frange :

$$\cos r = \frac{\lambda}{2e} \quad \text{avec} \quad \varepsilon = \frac{\lambda^2 \operatorname{tg} \alpha}{8e^2}$$

pour une lame de l'ordre de 20 μ d'épaisseur et $\lambda = 5\,500 \text{ \AA}$ on a $\varepsilon = 10^{-4}$ environ. Si l'on pointe le bord de la première frange, on fait une erreur sur α de l'ordre de quelques cent-millièmes de radian ; or pour que des mesures plus précises aient un sens, il faudrait connaître la température à mieux de 0,1, ce qui est souvent illusoire.

Cherchons toutefois ce qui se passe au voisinage immédiat de la réflexion totale. On ne peut plus alors employer la formule de Poisson relative à une infinité de faisceaux réfléchis, cette formule revient en effet à prendre égale à l'unité l'expression $(1 - a^2)(1 + a^2 + \dots + a^{2n})$, où a est le facteur de réflexion de Fresnel et n le nombre de faisceaux qui interfèrent. Dans cette expression qui est exactement égale à $1 - a^{2n+2}$ il est légitime de négliger a^{2n+2} devant l'unité si n est grand et a pas trop voisin de 1. Or dans notre cas comme l'angle r est très voisin de 90° et que la lame n'a guère plus de 10 mm. de largeur d , le nombre de faisceaux qui en interférant forment la première frange est petit, et le coefficient a est très voisin de 1 (compris entre 0,9 et 1). Lorsque le chemin $x = \frac{e}{\cos r}$ parcouru par un rayon entre deux réflexions successives sur les faces de la lame d'air atteint une fraction de l'ordre du quart ou du tiers de d , on ne peut plus parler d'interférence, il n'y a plus qu'un faisceau qui passe et dont l'intensité varie par suite du rôle de diaphragme joué par les bords de lame et de la variation de a au voisinage immédiat de la réflexion totale. De plus le facteur de transmission de Fresnel b tend vers zéro également lorsque l'on s'approche de la réflexion totale. En posant $\frac{x}{d} = k$ et en prenant pour unité l'intensité du faisceau incident, on peut

calculer l'expression de l'intensité I car pour la première frange brillante on a :

$$I = b^2(1 - a^2)[(1 - k) + (1 - 3k)a^2 + \dots + [1 - (2n + 1)k]a^{2n}]$$

n étant limité par l'inégalité nécessaire :

$$1 - (2n + 1)k > 0$$

où :

$$2n < \frac{d\lambda}{2e^2} - 1.$$

Si la première frange est assez voisine de la limite de réflexion totale, ce qui correspond à une valeur importante de e les premières franges seront d'autant moins brillantes qu'elles seront plus voisines de la première, qui pourra même devenir difficile sinon impossible à voir.

Pour vérifier expérimentalement ces résultats, nous avons fait les enregistrements microphotométriques des deux photographies de franges reproduites ci-dessus. Le travail a été fait avec le microphotomètre dont le montage a été réalisé à l'Ecole normale supérieure par Roig ⁽¹⁾, grâce à l'obligeance de qui nous avons pu faire les enregistrements reproduits sur les figures 17 et 18 ci-après.

Sur la figure 17 (épaisseur de la lame d'air, 19,3 microns), la mesure des intervalles entre les maxima successifs, intervalles qui sont proportionnels aux différences des carrés des nombres entiers, c'est-à-dire à la suite des nombres impairs, montre que la première frange est à peine visible sur l'enregistrement, nous avons marqué d'une flèche son emplacement que l'on aperçoit sous la forme d'une très légère inflexion du tracé de l'enregistrement.

On voit sur la figure 18 (épaisseur de la lame, 4,6 microns), au contraire, que l'intensité du premier maximum est sensiblement égale à celle du second. Ici, de plus, sont bien

(¹) ROIG. *Revue d'Optique* (1938).

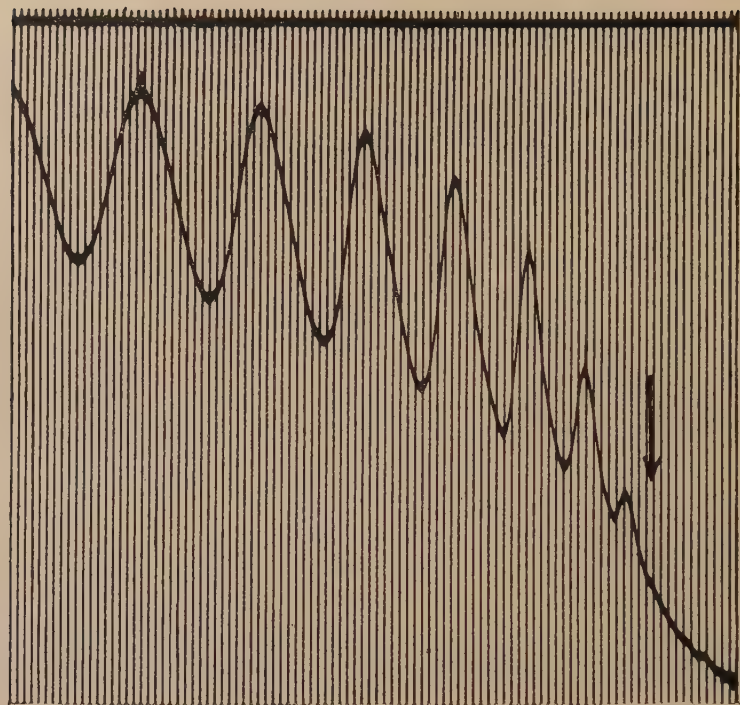


Fig. 17.

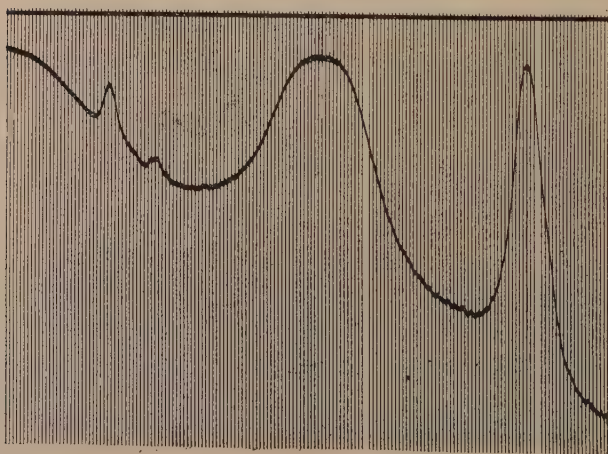


Fig. 18.

visibles les premières franges qui correspondent aux deux raies 4046 et 4077. La raie 4046 est plus intense que l'autre et la frange qui lui correspond l'est aussi très nettement. Ces résultats sont en bon accord avec les calculs faits plus haut. Il en résulte que si l'on veut faire des mesures très précises, il conviendrait de pointer la première frange avec un oculaire muni d'un réticule formé d'une paire de fils parallèles et de corriger l'angle 2α mesuré ainsi de la quantité 2ε . On peut mesurer 2ε avec une précision suffisante en pointant la dixième frange par exemple dont la distance à la première est 99ε .

L'emploi de cette méthode ne peut se justifier que si l'on fait des mesures au voisinage d'une température définie dans l'appareil à mieux que $0^{\circ}1$ près.

Pour les mesures courantes en pointant le bord de la première frange, on peut, semble-t-il, mesurer des indices de réfractions à une unité de la quatrième décimale près.

Nous avons fait jusqu'ici des mesures sur des liquides refroidis, sulfure de carbone et toluène en particulier, en utilisant dans le vase Dewar extérieur un bain de pentane refroidi à l'air liquide et convenablement agité pour avoir une température uniforme. Il importe également d'agiter le liquide à étudier contenu dans le récipient intérieur, pour avoir des indications correctes avec le couple fer-constantan qui plonge dans ce récipient et permet de lire la température à une fraction de degré près. Les résultats obtenus pour les indices à -80° avec les liquides dont nous avons étudié la biréfringence magnétique à cette température ne sont pas différents de ceux obtenus par extrapolation à la précision dont nous avons besoin pour nos calculs.

Un appareil pour l'étude des gaz liquéfiés est en construction et nous projetons également de faire des mesures sur les liquides chauffés au delà de leur point d'ébullition en employant un rodage étanche à la pression pour le passage de l'axe portant la lame d'air.

Ajoutons encore que nous avons pu encore faire le vide à l'intérieur de la lame, cela pour éviter d'avoir à faire des hypothèses souvent difficiles à justifier sur la nature et la pression du gaz contenu dans la lame lorsqu'on fait des mesures à très basse température. (Augustin en particulier a supposé que lors de ses mesures sur l'hydrogène liquide, le gaz en question était de l'hydrogène à la densité de la vapeursaturante).

Dans ce système, les glaces en pyrex limitant la lame sont soudées sur le pourtour; un tube latéral étroit permet de faire le vide, après quoi on ferme le tube à la lampe. L'écartement entre les deux faces de la cuve est maintenu pendant la fabrication par une couronne en tôle de platine de 20 μ d'épaisseur. Nous espérons, M. Guillien et moi, pouvoir avec un tel appareil mesurer ainsi directement l'indice absolu (par rapport au vide) des gaz liquéfiés.

CONCLUSION

Dans ce travail, nous espérons avoir montré l'intérêt que pouvait présenter les mesures de biréfringence magnétique sur les liquides, avec le puissant moyen d'investigation que constitue l'électro-aimant de l'Académie des Sciences à Bellevue. Nous avons complété par une série de mesures sur des substances non encore étudiées, les nombreuses observations précédentes de MM. Cotton et Mouton et nous avons aux basses températures utilisé l'appareil mis au point par M. Lainé pour étudier quelques nouveaux gaz liquéfiés et des liquides à très bas point de congélation.

L'essentiel de nos recherches a eu pour objet de recueillir des résultats pour des domaines de températures aussi étendus que possible. Pour cela, au moyen d'une technique nouvelle, nous avons étendu le champ de nos observations à des températures pour lesquelles la tension de vapeur saturante du liquide étudié dépassait dix atmosphères. Nous pensons, en perfectionnant nos procédés de mesure, pouvoir bientôt étudier le benzène au voisinage de sa température critique. On peut également remarquer à ce sujet, que la très rapide augmentation de l'anisotropie optique apparente de ce liquide permet d'espérer avoir une biréfringence magnétique bien mesurable pour la vapeur sous une dizaine d'atmosphères de pression. En extrapolant les résultats déjà acquis, la biréfringence observable dans ces conditions devrait être de quarante centièmes de degré environ. Nous avons déjà fait quelques essais pour effectuer cette mesure, les condensations de la vapeur dans le tube sur les faces de celui-ci nous ont gêné

jusqu'à présent, mais il nous semble possible de trouver des moyens pour écarter cette difficulté.

En attendant de pouvoir faire les mesures au voisinage du point critique, que nous projetons, nous avons étudié ce qui se passe au voisinage du point critique de miscibilité d'un mélange nitrobenzène-hexane, et d'un mélange sulfure de carbone-alcool méthylique pour la biréfringence magnétique, et pour la biréfringence électrique avec le premier de ces mélanges. Dans ce dernier cas surtout, les phénomènes observés sont assez remarquables, bien qu'encore difficiles à interpréter complètement dans l'état actuel de nos connaissances sur la structure de l'état liquide.

Comme la confrontation avec les théories de tous ces résultats expérimentaux nécessite toujours la connaissance de l'indice de réfraction dans les mêmes conditions de température et de pression, nous avons mis au point en collaboration avec R. Guillien un appareil utilisant une méthode déjà ancienne de mesure. Avec les possibilités de la technique actuelle, ce réfractomètre paraît le plus propre à fournir les valeurs d'indice de réfraction des liquides dans des conditions de températures très différentes de l'ambiante. Nous espérons pouvoir compléter par la suite les mesures sur les gaz liquéfiés, pour lesquels les résultats actuellement connus, sont rares et parfois assez incertains.

La comparaison de nos résultats expérimentaux avec ce que font prévoir ceux de la théorie de l'orientation moléculaire a montré l'analogie des écarts que l'on a pour les phénomènes de Cotton-Mouton et de Kerr et le parallélisme de ces résultats avec ceux des mesures de dépolarisation de la lumière diffusée. La connaissance précise de la structure des liquides préoccupe actuellement de nombreux physiciens. Notre travail a eu essentiellement pour objet d'apporter à ce problème une partie de la contribution que la biréfringence magnétique nous paraît à même de lui fournir.

Pour terminer, nous tenons à remercier M. le professeur

Cotton de l'appui constant qu'il nous a apporté au cours de notre travail et à lui dire toute notre gratitude pour sa bienveillance. Nous voulons aussi exprimer toute notre reconnaissance à M. Gaston Dupouy, professeur à la Faculté des Sciences de Toulouse qui nous a si amicalement et si souvent aidé pendant son séjour au laboratoire et à M. Eugène Darmoy, professeur à la Sorbonne, qui nous a maintes fois prodigué ses conseils et ses encouragements.

Nous voulons exprimer enfin notre gratitude à M. J. L. Breton, directeur de l'Office National des Recherches et Inventions, qui a si souvent mis les services de l'Office à notre disposition pour nous aider dans notre travail, et à tous les collaborateurs du laboratoire de l'Electro-Aimant qui nous ont aidé pour nos mesures.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1
I. Description des appareils	6
II. Résultats expérimentaux sur la biréfringence magnétique du benzène et de ses dérivés	19
III. Comparaison des résultats avec la théorie de l'orientation moléculaire et avec les données sur l'effet Kerr et sur la dépolariation de la lumière diffusée	30
IV. Interprétation des résultats pour le benzène et ses dérivés	37
V. Mesures des variations thermiques de la biréfringence magnétique de liquides à propriétés anormales et de mélanges liquides (point critique de miscibilité)	40
VI. Mesures de biréfringence électrique	48
VII. Mesures de biréfringence magnétique de liquides divers à la température ambiante et de quelques gaz liquéfiés	54
VIII. Appareil pour la mesure des indices	60
CONCLUSION	71

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Propriétés des lames métalliques très minces.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 3 Août 1937.

Le Doyen de la Faculté des Sciences

Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

